

ПРЕДИСЛОВИЕ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

академик *А. Н. Несмеянов*, доктор химических наук *П. А. Бобров* (ответственные редакторы), кандидат химических наук *А. Н. Елизарова*, кандидат химических наук *Е. П. Каплан* (секретарь), кандидат химических наук *А. Л. Либерман*, кандидат химических наук *Т. Д. Нагибина*, кандидат химических наук *В. А. Руденко* (заместитель ответств. редактора), доктор химических наук *Я. Т. Эйдус*.

Настоящий выпуск «Синтезов органических соединений» является вторым сборником издаваемой серии и содержит 63 описания синтезов препаратов. Значительная часть этих препаратов была получена авторами впервые.

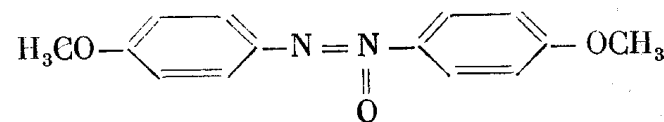
Предлагаемые методики, как и помещенные в сборнике I, являются надежно проверенными путем многократного применения.

В конце книги редакция сочла нужным дать предметный указатель к I и II сборникам.

Желая своевременно принять меры к улучшению издания последующих выпусков, редакция «Синтезов органических соединений» просит всех лиц, пользующихся предлагаемыми методиками, сообщать свои замечания о всех недостатках данного издания по адресу: Москва 71, Большая Калужская ул. 31, Институт органической химии АН СССР.

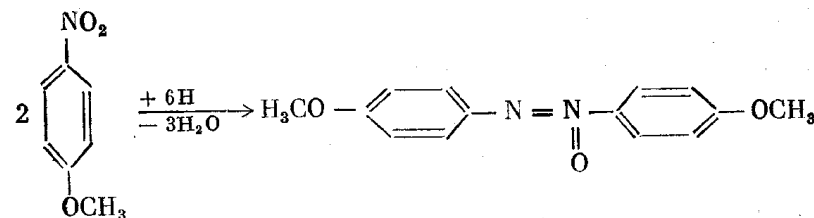
Редакция

4,4'-АЗОКСИАНИЗОЛ

C₁₄H₁₄O₃N₂

М. в. 258,27

В. М. БОГОСЛОВСКИЙ



Описанные в литературе способы получения 4,4'-азоксианизола дают выход чистого продукта, не превышающий 65% от теоретич. Кроме того, выделение соединения в чистом виде часто бывает затруднено.

Гаттерман и Ритшке [1] получали азоксианизол восстановлением 4-нитрофенетол метилатом натрия; выход при этом весьма незначителен. Если проводить реакцию под давлением [2, 3], то выходы повышаются, но и в этом случае полученный препарат требует тщательной кристаллизации. По данным Дэвиса и Дауна [4], азоксианизол получается с выходом 64% от теоретич. при 24-часовом кипячении 4-нитрохлорбензола с метилатом натрия.

Предлагаемый метод, в отличие от вышеописанных, позволяет получить выход 4,4'-азоксианизола с выходом 95—97% от теоретич.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В круглодонную колбу, снабженную обратным шариковым холодильником, загружают 500 мл 99—100%-ного метилового

спирта (примечание 1) и затем постепенно, при наружном охлаждении водой, вносят 50 г мелконарезанного металлического натрия. При внесении последних порций натрия допустимо нагревание смеси до 65—70°. В приготовленный таким образом метилат натрия загружают 50 г 4-пироанизола с т. пл. 53°, после чего смесь нагревают на кипящей водяной бане без размешивания в течение 6 час. (примечание 2). По окончании нагревания раствор темнокоричневого цвета выливают в 1 л холодной воды, выпавший лимонно-желтый, мелкокристаллический осадок 4,4'-азоксианизола отфильтровывают, промывают 300 мл холодной воды и сушат при 60—70° (примечание 3). Выход составляет 40,2—40,8 г или 95,7—97,1% от теоретич.

Полученный описанным способом азоксианизол обладает высокой степенью чистоты.

СВОЙСТВА

4,4'-Азоксианизол представляет собой мелкокристаллический порошок лимонно-желтого цвета. Т. пл. 116,5—117°, температура превращения 132—133°.

Литературные данные [5]: т. пл. 117,4°, температура превращения 134,4—134,8°.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Применение 99—100%-ного метилового спирта является обязательным. Снижение его концентрации уже до 95% приводит в главной массе к получению 4,4'-азоанизола с т. пл. 165°.

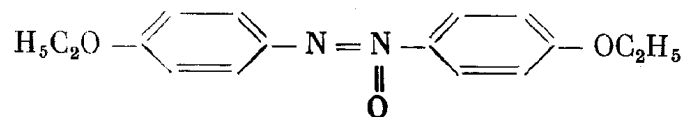
2. Увеличение времени восстановления недопустимо, так как при этом главным продуктом реакции является азоанизол.

3. В целях экономии метилового спирта возможно без ущерба для выхода получаемого продукта описанную выше методику изменить следующим образом: после 3 час. восстановления обратный холодильник можно заменить прямым. При этом отгоняется около трети находящегося в реакционной массе метилового спирта, после чего дальнейшая перегонка прекращается и наблюдается лишь слабое кипение смеси. Общее время нагревания должно составлять 6 час. Оставшийся в колбе раствор обрабатывается далее, как описано выше.

ЛИТЕРАТУРА

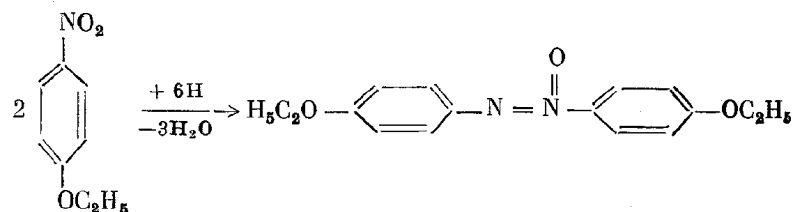
1. L. Gatterman, A. Ritschke. Ber., 1890, 23, 1738.
2. R. Schenk. Zschr. f. phys. Chem., 1898, 25, 340.
3. Т. Ротарский. Ber., 1903, 36, 3158.
4. W. Davies, A. Down. J. Chem. Soc., 1929, 586.
5. А. Богоявленский, Н. Виноградов. Zschr. f. phys. Chem., 1907, 60, 437; 1908, 64, 230.

4,4'-АЗОКСИФЕНЕТОЛ

C₁₆H₁₈O₃N₂

М. в. 286, 32

В. М. БОГОСЛОВСКИЙ



Впервые 4,4'-азоксифенетол был получен действием этилата натрия на 4-нитрофенетол или 4-нитроанизол [1]. При этом получался продукт реакции, сильно загрязненный смолистыми примесями, что крайне затрудняло его очистку. Для получения азоксифенетола рекомендуется электролитическое восстановление 4-нитрофенетола [2]. Чистый 4,4'-азоксифенетол с выходом около 50% от теоретич. был также получен из 4-нитрофенетола восстановлением в 4-этоксифенилгидроксил-амин и конденсацией последнего в спиртовой среде с 4-нитрозофенетолом [3].

Предлагаемый метод позволяет получать 4,4'-азоксифенетол высокой степени чистоты восстановлением 4-нитрофенетола этилатом натрия в присутствии гидразина.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, загружают 130 мл 96%-ного этилового спирта и затем небольшими порциями вносят 10 г мелко нарезанного металли-

ческого натрия. В горячий раствор этилата натрия вносят частями 10 г растертого в порошок 4-нитрофенетола, который при размешивании быстро растворяется. По растворении последней порции нитрофенетола в смесь быстро приливают 5 г гидразингидрата и при частом взбалтывании или размешивании смесь нагревают на кипящей водяной бане. После внесения гидразина начинается энергично идущая реакция, сопровождающаяся выделением газов. Через 25—30 мин. коричневый раствор с выпавшими желтыми кристаллами выливают в 500 мл холодной воды; при этом выпадает обильный, яркожелтый осадок, который фильтруют, промывают несколько раз холодной водой и сушат. Выход составляет 5,4 г или 62% от теоретич.

СВОЙСТВА

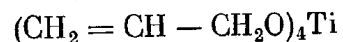
4,4'-Азоксифенетол представляет собой яркожелтый кристаллический порошок. Препарат, полученный вышеописанным способом, имеет т. пл. 134—135° и температуру превращения 163—164°. Однократная кристаллизация из спирта дает совершенно чистый продукт с т. пл. 136° и т. превращения 166,5—167°.

Литературные данные [4]: т. пл. 136°,9 и температура превращения 167°,5.

ЛИТЕРАТУРА

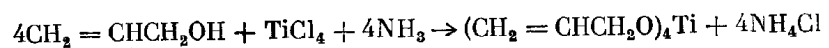
1. L. Gatterman, A. Ritschke. Ber., 1890, 23, 1738.
2. R. Schenk. Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristallen, 1908.
3. A. Rising. Ber., 1904, 37, 46.
4. А. Богоявленский, Н. Виноградов. Zschr. f. phys. Chem., 1907, 60, 435; 1908, 64, 230.

АЛЛИЛОРТОТИТАНАТ



М. в. 276,19

О. В. НОГИНА, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА



Аллиловый эфир ортотитановой кислоты получен впервые [1].

Предлагаемый метод основан на взаимодействии аллилового спирта с четыреххлористым титаном в присутствии аммиака в среде бензола.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Синтез осуществляется в основном как описано для этилортотитаната (см. стр. 164).

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и трубкой для ввода аммиака, помещают 102 г (1,75 г-моля) тщательно высушенного аллилового спирта, кипящего при 96—97° и 250 мл абсолютного бензола (см. примечание). Холодильник и капельная воронка соединены с осушительными колонками. Из капельной воронки при охлаждении реакционной колбы ледяной водой постепенно в течение 30—40 мин. прибавляют 60 г (0,32 г-моля) четыреххлористого титана, после чего реакционную смесь насыщают сухим аммиаком до достижения привеса не менее 25 г (1,46 г-моля). Выпавший хлористый аммоний отфильтровывают. Остаток после отгонки бензола и избыточного аллилового спирта перегоняют в вакууме. Выход аллилортотитаната 36—40 г (41—46% от теоретич.). Т. кип. 141—142° при 1 мм.

Все вышеуказанные операции проводятся без доступа влаги воздуха, как это описано в синтезе этилортотитаната (стр. 164).

СВОЙСТВА

Аллилортотитанат представляет собой бесцветную вязкую жидкость, т. кип. 141—142 при 1 мм; гигроскопичен и легко гидролизуется.

ПРИМЕЧАНИЕ

Синтез может быть проведен в отсутствии бензола в среде аллилового спирта, взятого с избытком.

ЛИТЕРАТУРА

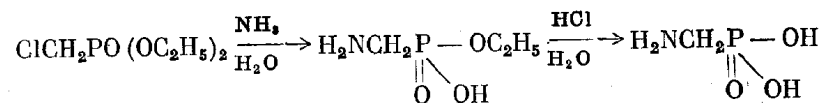
1. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1950, 327.

АМИНОМЕТИЛФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА



М. в. 144,05

М. И. КАБАЧНИК, Т. Я. МЕДВЕДЬ



Кроме описываемого метода, в литературе имеется лишь патентное указание [1] на получение аминометилфосфиновой кислоты из метилольных производных амидов карбоновых кислот и треххлористого фосфора, и работа Шавана [2] по фталимидному синтезу этой кислоты. Оба эти метода непригодны для препаративного получения аминометилфосфиновой кислоты.

Настоящий способ получения аминометилфосфиновой кислоты [3] основан на реакции аммиака в водном растворе с этиловым эфиром хлорметилфосфиновой кислоты. Образующийся при этом моноэтиловый эфир аминометилфосфиновой кислоты легко гидролизуеться при нагревании с соляной кислотой. Выход составляет 48—50%, считая на исходный хлорметилфосфиновый эфир. Вместо эфира хлорметилфосфиновой кислоты можно с равным успехом применять этиловый эфир подметилфосфиновой кислоты. Синтез состоит из двух стадий.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Моноэтиловый эфир аминометилфосфиновой кислоты

50 г этилового эфира хлорметилфосфиновой кислоты и 240 мл 25%-ного аммиака нагревают в нескольких запаянных трубках при 150° в течение одного часа. Для предотвращения разрыва трубок их лучше поместить в автоклав или бомбу с соответ-

ствующим противодавлением (25—30 атм. при 150°). После вскрытия ампул содержимое их выпаривают на водяной бане. Остаток — сиропообразную жидкость — растворяют в небольшом количестве воды, и раствор встряхивают с 35 г свежеприготовленной влажной окиси серебра. Осадок хлористого серебра и избытка окиси серебра отфильтровывают, фильтрат освобождают от серебра сероводородом, сернистое серебро отфильтровывают, фильтрат и промывные воды упаривают до постоянного объема. Остаток — желтоватый сироп — растворяют в небольшом количестве 95%-ного спирта и к раствору прибавляют спиртовый раствор 54 г анилина (2 моля анилина на моль исходного вещества). После продолжительного стояния осадок анилиновой соли моноэтилового эфира аминометилфосфиновой кислоты отсасывают и промывают спиртом. Получают 26—27 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 230°, состава



Вещество освобождается от анилина при перекристаллизации из водного спирта или же при нагревании анилиновой соли до 100° в вакууме (2—4 мм ост. давл.) в течение нескольких часов до постоянного веса.

При перекристаллизации анилиновой соли из водного спирта (см. примечание) получают 16—17 г кислого этилового эфира аминометилфосфиновой кислоты с т. пл. 240°.

2. Аминометилфосфиновая кислота

К 3 г моноэтилового эфира аминометилфосфиновой кислоты прибавляют 50 мл соляной кислоты (1 : 1) и смесь нагревают в запаянной трубке при 120—140° в течение 3 час. После вскрытия трубки раствор выпаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в небольшом количестве воды и для осаждения продукта реакции прибавляют спирт. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из водноспиртовой смеси и высушивают. Получают 2,25 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 310°. Выход 94% от теоретич.

СВОЙСТВА

Моноэтиловый эфир аминотилфосфиновой кислоты — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 240°, хорошо растворимое в воде и в горячем спирте; не растворяется в бензоле, эфире и др. органических растворителях. Водный раствор имеет нейтральную реакцию на лакмус.

Аминотилфосфиновая кислота представляет собой бесцветные кристаллы, плавящиеся с разложением при 310°. Хорошо растворима в воде, плохо — даже в горячем спирте. В органических растворителях нерастворима. Водный раствор обладает кислой реакцией и в присутствии фенолфталеина или тимолфталеина титруется как одноосновная кислота. В присутствии ализаринового красного титруется также и внутренняя соль аминокислоты.

ПРИМЕЧАНИЕ

Для перекристаллизации анилиновую соль обрабатывают 100—120 мл 96%-ного горячего этилового спирта; при этом соль частично растворяется. Затем к горячему раствору по каплям добавляют воды до просветления раствора. Раствор фильтруют и после охлаждения добавляют избыток абсолютного этилового спирта. Выпавшие кристаллы отфильтровывают.

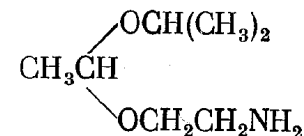
ЛИТЕРАТУРА

1. Ам. пат. 2304156; Сб. А., 1943, 3261; Ам. пат. 2328358; Сб. А., 1944, 754.
2. V. Chavane. Bull. soc. chim., 1948 [5], 15, 774.
3. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1950, 635; 1951, 95.

5

β-АМИНОЭТИЛИЗОПРОПИЛАЦЕТАЛЬ

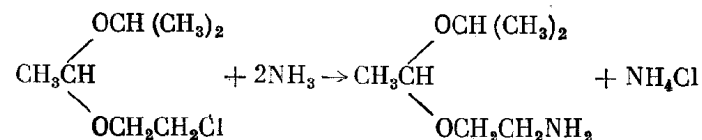
(β-аминоэтокси-1-изопропокси-1-этан



$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$

М. в. 147,21

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ЧЕРУЛАЕВА,
Н. А. ГЕРШТЕЙН



β-Аминоэтилизопропилацеталь получен авторами впервые из β-хлорэтилизопропилацетала и жидкого аммиака. Синтез β-хлорэтиллакилацеталей описан в литературе [1].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В автоклав из нержавеющей стали, емкостью 150 мл, предварительно охлажденный до —40—50°, помещают 16,4 г (0,1 г-моля) β-хлорэтилизопропилацетала (т. кип. 58—61° при 10 мм, d_4^{20} 0,9865, n_D^{20} 1,4192) и 50 мл жидкого аммиака (примечание 1). Затем автоклав нагревают в электропечи при 140—150° в течение 6 час. Максимальное давление в автоклаве достигает 110 атм. Автоклав охлаждают до комнатной температуры и спускают избыточное давление аммиака. Жидкий продукт реакции отфильтровывают с помощью вакуум-фильтра от хлористого аммония. Автоклав и осадок на фильтре промывают эфиром. Из эфирного фильтрата отгоняют эфир и остаток присоединяют

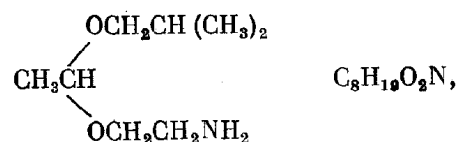
к основному продукту (первому фильтрату). При перегонке в вакууме в токе сухого азота β -аминоэтилизопропилацеталь собирают в пределах 71—76° при 19 мм. Выход 7,0 г, т. е. 47% от теоретич. (примечание 2).

СВОЙСТВА

β -Аминоэтилизопропилацеталь представляет собой бесцветную жидкость со слабым аммиачным запахом, растворимую в эфире, бензоле и спирте. Т. кип. 75—76° при 20 мм, d_4^{20} 0,9123; n_D^{20} 1,4240.

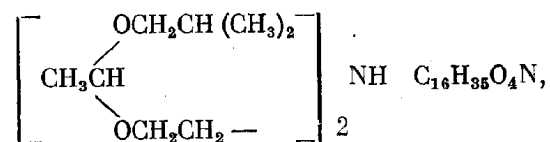
Описанным выше методом из β -хлорэтилизобутилацетата (т. кип. 74—77° при 11 мм, d_4^{20} 0,9724, n_D^{20} 1,4230) были синтезированы следующие вещества:

1. β -Аминоэтилизобутилацеталь



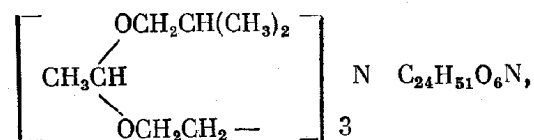
т. кип. 83—84° при 9 мм, d_4^{20} 0,9000; n_D^{20} 1,4246.

2. Ди- α -изобутоксипропиловый эфир диэтианоламина



т. кип. 160—165° при 14 мм, d_4^{20} 0,9210, n_D^{20} 1,4320.

3. Три- α -изобутоксипропиловый эфир триэтианоламина

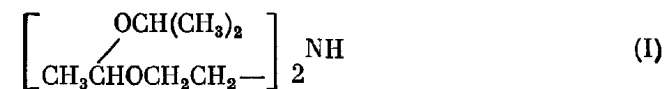


т. кип. 210—220° при 4 мм, d_4^{20} 0,9322, n_D^{20} 1,4380.

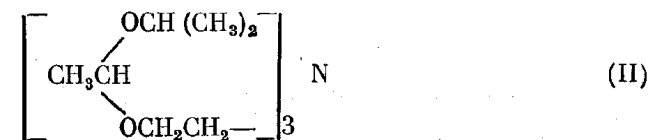
ПРИМЕЧАНИЯ

1. Жидкий аммиак получают сжижением газообразного аммиака в змеевиковом приемнике, помещенном в сосуд Дьюара, в котором поддерживают температуру от —50 до —55°.

2. В качестве побочных продуктов образуются ди- α -изопропоксиэтиловый эфир диэтианоламина



(т. кип. 147—153° при 6 мм, d_4^{20} 0,9326, n_D^{20} 1,4300) и три- α -изопропоксиэтиловый эфир триэтианоламина



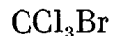
(т. кип. 185—195° при 6 мм, d_4^{20} 0,9397, n_D^{20} 1,4340). Выход (I) составляет 3,8 г (29%) и (II) 1,1 г (8,5%).

Увеличение продолжительности нагревания до 10 час. повышает выход продукта (I) до 45% и больше, а снижение избытка аммиака до 4 молей на 1 моль хлорацетата при шестичасовом нагревании повышает выход продукта (II) до 40%.

ЛИТЕРАТУРА

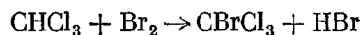
1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, А. К. Горбань. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1949, 212.

БРОМТРИХЛОРМЕТАН



М. в. 198,30

Л. И. ЗАХАРКИН



Бромтрихлорметан получен при взаимодействии четыреххлористого углерода и брома в присутствии хлористого алюминия [1].

Предлагаемый метод основан на реакции бромирования хлороформа и отличается простотой методики и высоким выходом.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Реакцию ведут в тугоплавкой, наполненной битым стеклом трубке, помещенной в горизонтальную трубчатую печь. Печь ставят с небольшим наклоном. К верхнему концу трубки присоединяют колбу Фаворского, в которую помещают 600 г брома и 700 г хлороформа. К нижнему концу трубки присоединяют холодильник и приемник, к которому присоединена колба с водой для поглощения бромистого водорода. Реакцию проводят при 420—450°. Нагреванием реакционной колбы бром и хлороформ подаются в реакционную трубку с такой скоростью, чтобы можно было считать капли, стекающие с конца холодильника. Полученный отгон вновь пропускают через реакционную трубку, нагревая колбу Фаворского так, чтобы температура паров, поступающих в печь, была не выше 70—75°. Остающаяся в колбе жидкость представляет собой почти чистый бромтрихлорметан. Операцию пропускания дистиллата через реакционную трубку повторяют 2—3 раза до почти полного использования брома.

Не вошедшие в реакцию бром и хлороформ отгоняют из колбы с елочным дефлегматором. Остаток промывают 10%-ным

раствором соды, сушат над хлористым кальцием и перегоняют. В колбе после отгонки бромтрихлорметана остается небольшое количество гексахлорэтана.

Выход бромтрихлорметана 595—630 г, 80—85% от теоретич. (см. примечание). Т. кип. 103—104°, n_D^{20} 1,5032, d_4^{20} 1,9942.

СВОЙСТВА

Бромтрихлорметан представляет собой тяжелую подвижную жидкость с запахом, напоминающим запах четыреххлористого углерода. Смешивается с хлороформом, четыреххлористым углеродом и другими хлорированными углеводородами.

ПРИМЕЧАНИЕ

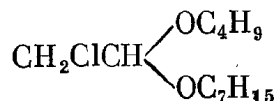
При работе с меньшими количествами исходных веществ выход не снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Kharasch, B. M. Kudernie, W. H. Urry. J. org. Chem., 1948, 13, 895.

БУТИЛГЕПТИЛХЛОРАЦЕТАЛЬ

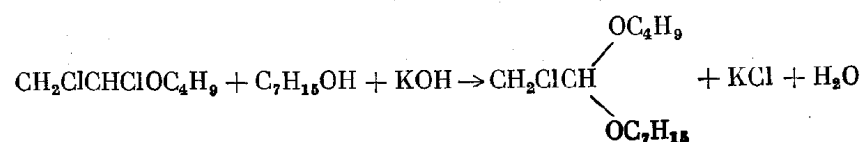
(1-бутокси-1-гептоксид-2-хлорэтан)



$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Cl}$

М. в. 250,80

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ



Бутилгептилхлорацеталь получен авторами впервые [1]. Метод получения основан на взаимодействии α , β -дихлорэтилалкиловых эфиров со спиртами в присутствии щелочи.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Реакцию проводят в двугорлой колбе, емкостью 100 мл, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником. В реакционную колбу помещают раствор 10 г едкого кали в 20 г гептилового спирта (т. кип. 174—176°, n_D^{20} 1,4235). Из капельной воронки прибавляют по каплям 30 г α , β -дихлорэтилбутилового эфира. Так как реакция протекает с выделением тепла, то сначала реакционную массу охлаждают водой и лишь после прекращения саморазогревания нагревают на водяной бане при 60—70° в течение четырех часов. Выделившийся осадок хлористого калия отфильтровывают на стеклянном фильтре и многократно промывают эфиром. Эфирную вытяжку соединяют с основным фильтратом. После высушивания прокаленным сернокислым натрием и разгонки выделяют 17 г (39% от теоретич.) бутилгептилхлорацетала (т. кип. 158—

161° при 15 мм) и 7 г дигептилхлорацетала (т. кип. 188—188,5° при 17 мм, n_D^{20} 1,4420, d_4^{20} 0,9247). Дигептилхлорацеталь образуется в результате диспропорционирования основного продукта реакции — бутилгептилхлорацетала.

СВОЙСТВА

Бутилгептилхлорацеталь представляет собой бесцветную жидкость с ароматным запахом, несколько напоминающим запах гептилового спирта. Т. кип. 159° при 16 мм, n_D^{20} 1,4367, d_4^{20} 0,9337.

Описанным выше методом можно получить следующие хлорацетали:

1. Дибутилхлорацеталь [2]



из α , β -дихлорэтилбутилового эфира и бутилового спирта. Т. кип. 115—115,7 при 17 мм, n_D^{20} 1,4330, d_4^{20} 0,9682. Выход 90% от теоретич.

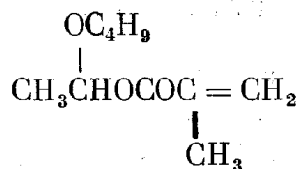
2. Диизоамилхлорацеталь [2]



из α , β -дихлорэтилизоамилового эфира и изоамилового спирта. Т. кип. 128—130° при 20 мм, n_D^{20} 1,4300, d_4^{20} 0,9382. Выход 77% от теоретич.

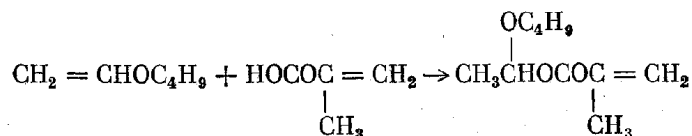
ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская. ЖОХ, 1950, 20, 620.
2. М. Ф. Шостаковский, Ю. Б. Каган, Ф. П. Сидельковская. ЖОХ, 1947, 17, 957.

α-БУТОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТC₁₀H₁₈O₃

М. в. 186,24

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН,
Я. Л. РАСКИН, Л. Е. ОСТРОУМОВА



α-Бутоксиптилметакрилат получен авторами впервые. Для его синтеза был использован разработанный ранее [1] метод синтеза ацилалей из виниловых эфиров и органических кислот. Метод состоит в нагревании равномолекулярных количеств винил-н.бутилового эфира и метакриловой кислоты в запаянной ампуле или во вращающемся автоклаве.

В литературе описаны методы синтеза ацилалей из винилалкиловых эфиров и органических кислот в присутствии минеральных кислот (соляной, серной и фосфорной) в качестве катализаторов [2,3].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

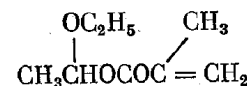
Смесь из 25 г (0,25 г-моля) винил-н.бутилового эфира и 21,5 г (0,25 г-моля) свежеперегнанной метакриловой кислоты нагревают в запаянной ампуле в кипящей водяной бане в течение 5—5,5 час. По остывании ампулу, охлажденную до —10—15°, вскрывают. Содержимое ампулы перегоняют из колбы с ёлочным дефлегматором в вакууме

в токе сухого азота. Получают 41,8 г α-н.бутоксиптилметакрилата с т. кип. 99° при 35 мм. Выход 90% от теоретич.

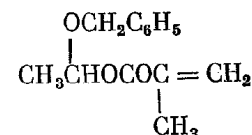
СВОЙСТВА

α-н. Бутоксиптилметакрилат — бесцветная, прозрачная, подвижная жидкость с эфирным запахом. Полимеризуется при хранении, а также под влиянием нагревания и перекисных катализаторов. Водой гидролизуется с образованием ацетальдегида, метакриловой кислоты и бутанола. Т. кип. 86° при 27 мм, 89° при 30 мм, 99° при 35 мм, d_4^{20} 0,9296; n_D^{20} 1,4256.

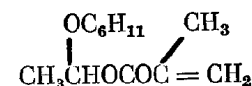
Этим методом без существенных изменений могут быть получены следующие ацилалей:

1. α-ЭТОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТ

Из 18 г (0,25 г-моля) винилэтилового эфира и 21,5 г (0,25 г-моля) метакриловой кислоты получают 33,2—33,6 г ацилалей (84—85% от теоретич.). Т. кип. 65° при 24 мм, 73° при 34 мм, d_4^{20} 0,9478; n_D^{20} 1,4200.

2. α-БЕНЗИЛОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТ

Из 10,8 г метакриловой кислоты (0,12 г-моля) и 20,0 г винилбензилового эфира (0,15 г-моля) (примечание 1) получают 13,9 г бензилоксиптилметакрилата. Выход 78,5% от теоретич. Т. кип. 83,7—84° при 15 мм; d_4^{20} 1,0367; n_D^{20} 1,5008.

3. α-ЦИКЛОГЕКСИЛОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТ

Из 8,6 г метакриловой кислоты (0,1 г-моля) и 20,0 г винилциклогексилового эфира (0,15 г-моля) (примечание 2) получают

16,5 г циклогексилоксиэтилметакрилата. Выход 77,8% от теоретич. Т. кип. 112,0—112,5° при 19 мм; d_4^{20} 0,9776, n_D^{20} 1,4560.

П Р И М Е Ч А Н И Я

1. При синтезе ацилалей из виниловых эфиров, содержащих ароматическую, жирноароматическую или гидроароматическую группу целесообразно брать небольшой избыток винилового эфира, что улучшает выход ацилалей.

2. Константы винилциклогексилового эфира: т. кип. 52—54° при 23 мм, 63° при 37 мм, d_4^{20} 0,888, n_D^{20} 1,4547. По литературным данным [4] т. кип. 147—148°.

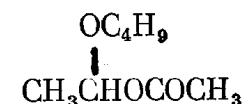
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1948, 18, 1989.
2. Англ. пат. 352070 (1930), ЗЫЛ., 1931, II, 2756.
3. М. Г. Воронков. ЖОХ, 1949, 19, 293.
4. Герм. пат. 550495 (1929); Ch. A., 1932, 26, 4825.

9

α -БУТОКСИЭТИЛАЦЕТАТ

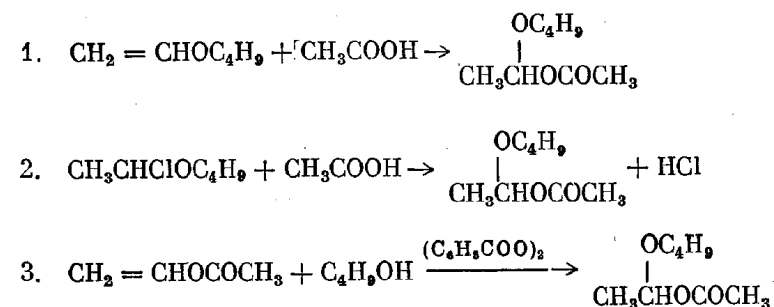
(бутоксип-1-ацетоксип-1-этан)



$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$

М. в. 160,21

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН,
А. В. БОГДАНОВА, В. П. ШИШКОВ



В литературе описан способ получения α -бутоксип-1-ацетата из α -хлорэтилбутилового эфира и ацетата натрия или калия в бензольном растворе [1, 2]. Выход при этом или не указывается [1] или достигает только 50% от теоретич.

Авторами разработаны три метода получения α -бутоксип-1-ацетата с хорошим выходом:

- 1) прямое присоединение уксусной кислоты к винилбутиловому эфиру [3];
- 2) взаимодействие уксусной кислоты с α -хлорэтилбутиловым эфиром (примечание 1) в присутствии растворителей [4];
- 3) взаимодействие винилацетата с бутиловым спиртом в присутствии перекиси бензоила. При реакции образуется также поливинилацетат. Выход α -бутоксип-1-ацетата достигает 46% от теоретич.

Метод 1 (Н. А. Герштейн)

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и термометром, помещают 100 г винилбутилового эфира [5] (1 г-моль) и к нему при постоянном перемешивании добавляют при комнатной температуре 60 г (1 г-моль) ледяной уксусной кислоты. По добавлении всей кислоты реакционную смесь нагревают на водяной бане до 60° в течение 4—5 час. и оставляют на ночь. Далее реакционную смесь подвергают разгонке в вакууме в токе сухого азота. Получают 27 г винилбутилового эфира и 106 г α -бутоксипропилацетата с т. кип. 51,5—51,8° при 9 мм. Выход составляет 91% от теоретич., считая на вошедший в реакцию винилбутиловый эфир.

Метод 2 (А. В. Богданова)

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой (примечание 2) помещают 11 г ледяной уксусной кислоты и через капельную воронку прибавляют по каплям 20 г α -хлорэтилбутилового эфира [6] так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°. Затем реакционную смесь нагревают на водяной бане (50—55°) в течение двух часов и оставляют стоять на ночь. На следующий день продукт реакции перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 67—70° при 24 мм (23 г). Для удаления примеси хлористого водорода эту фракцию трижды обрабатывают 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия, сушат над прокаленным поташом и перегоняют в вакууме. Собирают α -бутоксипропилацетат с т. кип. 67—68° при 20 мм. Выход 20 г (85% от теоретич.).

Метод 3 (В. П. Шишков)

В стеклянную ампулу помещают 43 г (0,5 г-моля) чистого свежеперегнанного винилацетата (т. кип. 72—72,5°; d_4^{20} 0,9342;

n_D^{20} 1,3958), 150 г н.бутилового спирта и 0,21 г перекиси бензоила (0,5%, считая на винилацетат). Содержимое ампулы тщательно взбалтывают для получения однородного раствора, после чего ампулу помещают в термостат при 20° на 30 суток. Уже в течение первых суток нагрева наблюдается образование смолы, осаждающейся на дне ампулы (примечание 3).

По истечении указанного времени смесь перегоняют в вакууме из колбы с ёлочным дефлегматором. После отгонки избыточного бутилового спирта получают 37 г α -бутоксипропилацетата с т. кип. 52—53,5° при 10 мм (выход 46% от теоретич.) и около 1 г поливинилацетата.

СВОЙСТВА

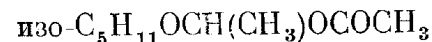
α -н.- Бутоксиэтилацетат —бесцветная, легкоподвижная жидкость с приятным фруктовым запахом. При встряхивании с водой в присутствии следов кислоты гидролизуетсся с образованием ацетальдегида, уксусной кислоты и бутилового спирта. Т. кип. 51,5—51,8° при 9 мм, 67—68° при 20 мм, d_4^{20} 0,9182; n_D^{20} 1,4040. Литературные данные [2]: т. кип. 69,5—70,0 при 21 мм, d_4^{20} 0,9193; n_D^{20} 1,4031.

Этими же методами с некоторыми изменениями были получены следующие соединения:

1. α -Этоксипропилацетат $C_2H_5OCH(CH_3)OCOSCH_3$ из α -бромдиэтилового эфира и ацетата натрия в растворе диоксана [7] (выход 87% от теоретич.) или нагреванием смеси 1 г-моля винилацетата с 4 г-моля этилового спирта в присутствии 0,5% перекиси бензоила (примечание 4) в течение 12 суток до 60°. Выход 33,6% от теоретич. Т. кип. 129°; 48—50° при 41 мм; d_4^{20} 0,9442; n_D^{20} 1,3930. Литературные данные: т. кип. 128—130° [4]; d_4^{20} 0,941 [8, 9].

2. α -Пропоксиэтилацетат $C_3H_7OCH(CH_3)OCOSCH_3$ нагреванием смеси 1 г-моля винилацетата с 4 г-моля пропилового спирта в присутствии 0,5% перекиси бензоила (примечание 4) в течение 12 суток. Выход 38%. Т. кип. 55° при 20 мм; d_4^{20} 0,9246; n_D^{20} 1,3980.

3. α -Изоамилоксиэтилацетат



нагреванием смеси 1 г-моля винилацетата с 4 г-мол изоамилового спирта в присутствии 0,5% перекиси бензоила до 60° в течение 12 суток. Выход 47% от теоретич. Т. кип. 145°; n_D^{20} 0,9292; n_D^{20} 1,4212.

П Р И М Е Ч А Н И Я

1. α -Хлорэтилбутиловый эфир может быть получен из винилбутилового эфира и хлористого водорода [6].
2. Для предохранения α -хлор и α -бромэтилалкиловых эфиров от влаги воздуха, обратный холодильник и воронку необходимо закрыть трубками с хлористым кальцием.
3. Повышение температуры реакции вызывает полимеризацию винилацетата. Сокращение продолжительности реакции понижает выход.
4. Количество перекиси бензоила рассчитано на винилацетат.

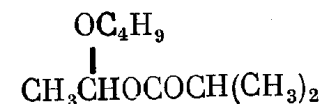
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ch. Hurd, F. Green. J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2201.
2. H. Henze, J. Murchison. J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 4255.
3. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1948, 18, 1989.
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. ЖОХ, 1947, 17, 565.
5. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. Синтезы органических соединений, сб. I, М.—Л., изд. АН СССР, 1950, стр. 23.
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. Синтезы органических соединений, сб. I, М.—Л., изд. АН СССР, 1950, стр. 155.
7. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. ЖОХ, 1950, 20, 1315.
8. Герм. пат. 566033; англ. пат. 352070 (1930); Zbl., 1934, II, 2756.
9. L. Claisen. Ber., 1898, 31, 1010.

10

α -БУТОКСИЭТИЛИЗБУТИРАТ

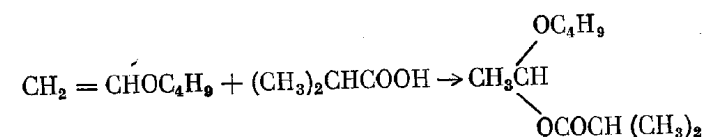
(1-изобутироксн-1-бutoксиэтан)



$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$

М. в. 188,26

Н. А. ГЕРШТЕЙН, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ



Предлагаемый метод [1] синтеза α -бutoксиэтилизобутирата состоит во взаимодействии винил-н.бутилового эфира с изомасляной кислотой при нагревании смеси в автоклаве.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

Во вращающийся автоклав из нержавеющей стали, емкостью 0,5 л, загружают 44 г (0,5 г-моля) свежеперегнанной изомасляной кислоты и 50 г (0,5 г-моля) абсолютного винил-н.бутилового эфира.

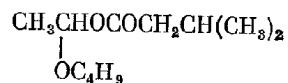
Смесь нагревают при постоянном вращении автоклава в течение 5—6 час. при 140—150°. При этом давление в автоклаве достигает 1,5—1,8 атм. Получают 93,5 г жидкости соломенножелтого цвета, обладающей приятным эфирным запахом. Жидкость подвергают разгонке в вакууме в токе сухого азота, при этом получают 85 г α -бutoксиэтилизобутирата с т. кип. 52—53° при 3,5 мм (выход 90,9% от теоретич.).

СВОЙСТВА

α -н. Бutoксиэтилизобутират — бесцветная, прозрачная жидкость. Т. кип. α -бutoксиэтилизобутирата 52,2—52,5° при 3,5 мм; d_4^{20} 0,8961; n_D^{20} 1,4080. Неустойчив при разгонке при нормальном давлении. В кислых и щелочных водных растворах гидролизуетея с образованием ацетальдегида, бутилового спирта и изомасляной кислоты.

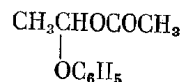
Вышеописанным методом можно также получить:

1. α -Бutoксиэтилизовалерат



из винил-н.бутилового эфира и изовалериановой кислоты. Выход 89,1% от теоретич., т. кип. 66,8—67° при 3,5 мм; d_4^{20} 0,8874; n_D^{20} 1,4140.

2. α -Феноксиэтилацетат

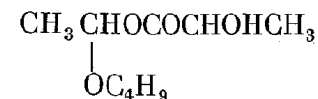


из винилфенилового эфира и уксусной кислоты. Выход 49,4% от теоретич., т. кип. 78,5—79° при 3,5 мм; d_4^{20} 1,075; n_D^{20} 1,4905. В результате диспропорционирования α -феноксиэтилацетата образуется также с выходом 33,6% дифенилацеталь $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$; т. кип. 117,2—117,5° при 3,5 мм, d_4^{20} 1,087; n_D^{20} 1,5568.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1948, 18, 1989.

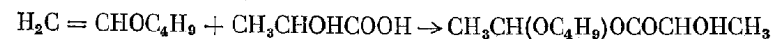
α -БУТОКСИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ



$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4$

М. в. 190,23

Б. И. МИХАНТЬЕВ, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ



α -Бutoксиэтиловый эфир молочной кислоты получен впервые. Исходными веществами для его синтеза являются винилбутиловый эфир и молочная кислота. Синтез производится по методике, разработанной для получения ацилалей [1].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую колбу, емкостью 0,5 л, снабженную ртутным затвором, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой помещают 90 г (1 г-мол) молочной кислоты (примечание 1). Реакционную колбу помещают в водяную баню. В колбу из капельной воронки добавляют в течение двух часов 100 г (1 г-мол) винилбутилового эфира (примечание 2).

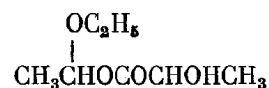
Реакционную смесь 5—6 час. энергично перемешивают механической мешалкой. Температуру внутри колбы поддерживают при 92—95°.

Об окончании реакции судят по прекращению легкого кипения реакционной смеси, которая к этому моменту приобретает коричневую окраску.

Реакционную смесь перегоняют при нормальном давлении и получают 72 г (38% от теоретич.) бutoксиэтилового эфира молочной кислоты с т. кип. 188—189°.

α -Бутоксипропиловый эфир молочной кислоты — бесцветная жидкость, т. кип. 188—189°; d_4^{20} 0,9700; n_D^{20} 1,4195. Легко гидролизуется водой с образованием пропилового спирта, ацетальдегида и молочной кислоты [2].

Описанным выше способом из винилпропилового эфира (примечание 3) и молочной кислоты может быть получен α -этоксипропиловый эфир молочной кислоты,



$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$, т. кип. 152—154°, d_4^{20} 1,012; n_D^{20} 1,4100. Выход 32% от теоретич, продолжительность реакции 5 часов при 34—36°.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Молочную кислоту очищают через ее магниевую соль [3] и затем сушат в вакуумэксикаторе с хлористым кальцием 20 дней; т. пл. 18°. Влага снижает выход бутоксипропилового эфира молочной кислоты.

2. Винилпропиловый эфир несколько раз промывают водой, сушат над поташом и перегоняют, затем обрабатывают металлическим натрием и снова перегоняют; т. кип. 93,7—93,8°.

3. Винилпропиловый эфир очищают, как указано в примечании 2; т. кип. 35,9°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1948, 18, 1989.
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн. ЖОХ, 1946, 16, 937.
3. Ам. пат. 1459395 (1923); Zbl., 1924, I, 1868; англ. пат. 173479; Zbl., 1923, II, 251.

ВИНИЛ- β -АМИНОПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР

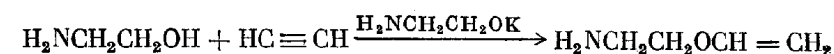
(1-винокси-2-аминоэтан)



$\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$

М. в. 87,12

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ЧЕКУЛАЕВА,
Н. А. ГЕРШТЕЙН



Винил- β -аминопропиловый эфир был получен с выходом 30% реакцией винилирования по способу А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского [1] действием ацетиленов на моноэтаноламин в бензоле в присутствии едкого кали [2] (10% от веса моноэтаноламина). Низкий выход эфира объясняется осмолением, вызываемым щелочью.

В предлагаемом синтезе винилирование моноэтаноламина проводится в растворителе в присутствии калиевого алкоголята моноэтаноламина в качестве катализатора. Выход чистого эфира 80% от теоретич.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

К 72 г моноэтаноламина (примечание 1), очищенного многократной перегонкой (т. кип. 169°—170°; n_D^{20} 1,4555), постепенно прибавляют 2,8 г металлического калия. Раствор алкоголята в моноэтаноламине и 150 мл бензола загружают в стальной вращающийся автоклав емкостью 2,5 л (примечание 2). Воздух из автоклава вытесняют ацетиленом и затем вводят ацетилен до давления 14—16 атм. Автоклав нагревают до 120—140° и выдерживают при этой температуре в течение 4—6 час. Затем автоклав охлаждают до 20—30°, вводят новую порцию ацетилена и снова нагревают до указанной температуры.

Реакцию продолжают до поглощения рассчитанного для полного винилирования количества ацетилен (примечание 3). По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры и разгружают. Получают 224 г темнокрасной подвижной жидкости с аммиачным запахом. Бензол отгоняют при атмосферном давлении. Жидкий продукт реакции отгоняют от смолы в вакууме при 50—60 мм, охлаждая приемник снегом с солью.

При повторной разгонке бензола и жидкого продукта реакции при атмосферном давлении получают 61 г (85% от теоретич.) сырого винил-β-аминоэтилового эфира, т. кип. 110—120°. С целью очистки винилового эфира от следов исходного аминок спирта его обрабатывают металлическим натрием на холоду и перегоняют при атмосферном давлении. Собирают фракцию с т. кип. 115—116° при 735 мм в количестве 57 г.

СВОЙСТВА

Винил-β-аминоэтиловый эфир представляет собой бесцветную подвижную жидкость; т. кип. 115—116° при 735 мм; n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 1,9018; обладает аммиачным запахом, гигроскопичен, хорошо растворим в воде, спирте, эфире, бензоле, диоксане.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Из-за неустойчивости продуктов реакции к нагреванию в условиях винилирования не следует брать большую загрузку моноэтаноламина.
2. Во избежание взрыва автоклав и манометр не должны иметь медных частей.
3. Избыточное количество ацетилена расходуется на побочные реакции.

ЛИТЕРАТУРА

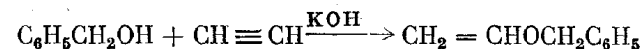
1. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. Авт. свид. № 59308 (1941).
2. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, Е. А. Пожилова. ЖОХ, 1943, 13, 14.

ВИНИЛБЕНЗИЛОВЫЙ ЭФИР

 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$

М. в. 134,17

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН



В нескольких патентах [1] сообщается о синтезе винилбензилового эфира (наряду с другими виниловыми эфирами), однако ни физические константы, ни выходы не приводятся. Синтез винилбензилового эфира описан М. Ф. Шостаковским и М. С. Бурмистровой [2].

Авторами получен винилбензиловый эфир по реакции А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского [3] с некоторыми изменениями. В данных условиях винилбензиловый эфир получается с выходом 63—68% от теоретич.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Во вращающийся автоклав из нержавеющей стали, емкостью 0,5 л, загружают 80 г бензилового спирта и 6,4 г порошкообразного едкого кали (примечание 1). Воздух из автоклава вытесняют продуванием ацетиленом, а затем заполняют автоклав ацетиленом из баллона под давлением 15—18 атм. Реакционную смесь в автоклаве выдерживают при 140—150° около 1 часа. Затем автоклав охлаждают до 30—40°, вводят в него новую порцию ацетилена и продолжают реакцию при 140—150°. Так последовательно производят подачу ацетилена до полного прекращения поглощения (примечание 2). По окончании реакции продукт разбавляют серным эфиром (1—2 объемами), предварительно употребив часть этого эфира для промывки автоклава; полученный эфирный раствор несколько раз промывают водой. Все промывные воды (в том числе вода

после промывки автоклава) два-три раза встряхивают с эфиром и эфирные вытяжки присоединяют к основному эфирному раствору. Эфирный раствор сушат прокаленным поташом. После отгонки эфира продукт перегоняют в вакууме. Получают 67,5 г винилбензилового эфира (68% от теоретич.).

Из 110 г бензилового спирта с 11 г едкого кали в качестве катализатора получают 84,7 г чистого винилбензилового эфира (63% от теоретич.).

В тех же условиях из циклогексанола и едкого кали получают винилциклогексиловый эфир с выходом 68—70% от теоретич.

СВОЙСТВА

Винилбензиловый эфир — бесцветная, прозрачная, подвижная жидкость с камфарным запахом. Т. кип. 81,5° при 22 мм, 47,2—47,5° при 15 мм; d_4^{20} 0,9711; n_D^{20} 1,5185.

Литературные данные [3]: т. кип. 183—184°; d_4^{20} 0,9710; n_D^{20} 1,5160.

Винилциклогексиловый эфир — бесцветная, прозрачная жидкость эфирного запаха. Т. кип. 52—54° при 23 мм; 63° при 37 мм; 148,5—148,7° при 758 мм; d_4^{20} 0,888; n_D^{20} 1,4547.

Литературные данные: т. кип. 147—148° [4].

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Автоклав не должен содержать медных или серебряных частей, соприкасающихся с ацетиленом.

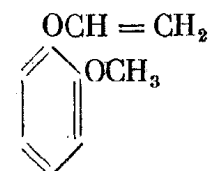
2. Продолжительность присоединения последних порций ацетилена увеличивается до 2 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 427036; Ch. A., 1935, 29, 6247; англ. пат. 430590; Ch. A., 1935, 29, 8001.
2. М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова. Журн. прикл. химии, 1942, 15, 260.
3. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1943, 13, 1.
4. W. R e r r e. Герм. пат. 550495; Zbl., 1932, II, 3304; Ch. A., 1932, 26, 4825.

ВИНИЛГВАЯЦИЛОВЫЙ ЭФИР

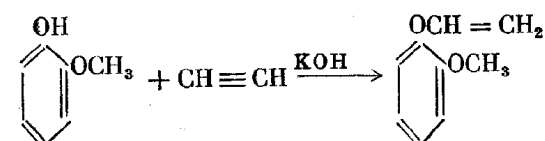
(1-винокси-2-метоксибензол)



$C_9H_{10}O_2$

М. в. 150,17

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. П. ШИШКОВ,
М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ



В литературе описан синтез винилгваяцилового эфира из β-бромэтилового эфира гваякола, полученного при взаимодействии гваякола с этиленбромидом и едким натром. Выход винилового эфира около 20% от теоретич., считая на гваякол [1].

Предлагаемый метод основан на реакции А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского [2] и осуществляется путем взаимодействия гваякола с ацетиленом в присутствии щелочного катализатора. Выход винилового эфира составляет 60—65% от теоретич.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В стальной вращающийся автоклав, емкостью 2,5 л, загружают 400 г гваякола, 40 г едкого кали и 40 г воды [3] (примечания 1, 2). Затем в автоклав из баллона вводят ацетилен под давлением 15—18 атм. (что соответствует давлению ацетилена в баллоне). Автоклав нагревают до 180—200° при вращении. После прекращения поглощения ацетилена и остывания автоклава до комнатной температуры в него вводят новую порцию ацетилена и снова нагревают. Эта операция повторяется до тех пор, пока не прекратится поглощение ацетилена.

Реакционную массу, представляющую собой темнокоричневую жидкость, выгружают из автоклава, перегоняют с водяным паром, сушат над поташом и разгоняют в вакууме, причем получают 257,9 г винилгваяцилового эфира с т. кип. 112—113° при 30—31 мм (62% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Виниловый эфир гваякола представляет собой прозрачную подвижную жидкость с характерным резким запахом.

Не растворяется в воде и хорошо растворяется в бензоле и дихлорэтаноле. Легко присоединяет спирты в присутствии концентрированной соляной кислоты [4].

Т. кип. 112—113° при 30 мм, d_4^{20} 1,0648, n_D^{20} 1,5356. Литературные данные: т. кип. 202—203° при 760 мм [1].

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Соответствующие контрольно-измерительные приборы не должны содержать медных или серебряных частей, соприкасающихся с ацетиленом.

2. При проведении синтеза в отсутствии воды наблюдается осмоление и получают низкий выход продукта.

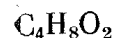
ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wohl, E. Berthold. Ber., 1910, 43, 2180.
2. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1943, 13, 1.
3. М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова. Журн. прикл. химии, 1942, 15, 4.
4. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн. ЖОХ, 1946, 16, 66.

ВИНИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

1. МОНОВИНИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

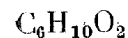
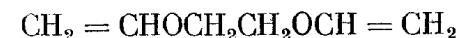
(1-виноксипэтанол-2)



М. в. 88,10

2. ДИВИНИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

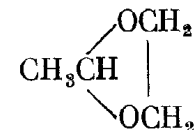
(1,2-дивиноксипэтан)



М. в. 114,14

3. ЦИКЛИЧЕСКИЙ АЦЕТАЛЬ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

(этиленэтилидендиоксид)



М. в. 88,10

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, П. В. ТЮПАЕВ

1. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HC} \equiv \text{CH} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
2. $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HC} \equiv \text{CH} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH} = \text{CH}_2$
3. $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{изомеризация}} \begin{array}{c} \text{OCH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH} \\ | \\ \text{OCH}_2 \end{array}$

1. Моновиниловый эфир этиленгликоля получался: а) действием металлического натрия на циклический бромацеталь этиленгликоля в абсолютном эфире [1]; б) взаимодействием хлористого винила с гликолятом натрия в растворителе [2,3]

и в) присоединением ацетилена к этиленгликолю в присутствии щелочного катализатора в атмосфере инертного газа под давлением [4].

2. Дивиниловый эфир этиленгликоля получался по способам «б» и «в», указанным выше для моновинилового эфира этиленгликоля [2, 4].

3. Циклический ацеталь этиленгликоля получался: а) нагреванием смеси ацетальдегида с этиленгликолем на водяной бане [5] или нагреванием той же смеси в присутствии фосфорной кислоты и воды [6] или безводной фосфорной кислоты [7]; б) изомеризацией моновинилового эфира этиленгликоля под влиянием следов 40%-ной серной кислоты (выход 90% от теоретич.) [1] и в) пропусканием ацетилена через этиленгликоль, содержащий в качестве катализатора сернокислую ртуть и концентрированную серную кислоту (выход 50—75% от теоретич.) [8, 9, 10] или окись ртути и фтористый бор (выход 62% от теоретич.) [11].

Описываемый синтез вышеуказанных продуктов осуществлен авторами по общему, разработанному А. Е. Фаворским и М. Ф. Шостаковским [12] способу получения простых виниловых эфиров взаимодействием неразбавленного ацетилена с гидроксилсодержащими соединениями в присутствии едкого кали под умеренным давлением.

Реакция винилирования этиленгликоля протекает ступенчато, через стадию образования моновинилового эфира этиленгликоля, который способен легко присоединять ацетилен с образованием дивинилового эфира этиленгликоля, а также изомеризоваться в циклический ацеталь этиленгликоля. Изомеризация протекает в паровой фазе и зависит от температуры и длительности проведения синтеза. Частичным изменением условий синтеза можно направить реакцию в сторону преимущественного образования одного из этих продуктов.

Метод прост по выполнению и дает удовлетворительные выходы.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехлитровый стальной вращающийся автоклав (примечание 1) загружают раствор 15 г едкого кали в 300 г этиленгликоля [т. кип. 196—198° (93° при 12 мм), d_4^{20} 1,1135, n_D^{20} 1,4320],

вытесняют ацетиленом находящийся в автоклаве воздух и заполняют автоклав ацетиленом под давлением 8—16 атм. Убедившись в герметичности системы, включают вращающий мотор и обогревательную печь. Реакционную смесь осторожно нагревают до 140°. Реакцию проводят в течение 30 мин., после чего автоклав охлаждают до 30—40°, вводят в него новую порцию ацетилена и продолжают винилирование при том же режиме. После поглощения примерно 0,8 г-моля ацетилена на 1 г-моль этиленгликоля, винилирование прекращают. Автоклав охлаждают до комнатной температуры и разгружают. Полученный продукт (385 г) перегоняют из колбы Фаворского, собирая фракции: 1) 63—100°, 2) 100—130° и 3) 130—142°. Основная часть 1-й фракции — циклический ацеталь, 2-й — дивиниловый эфир этиленгликоля и 3-й — моновиниловый эфир этиленгликоля. Отдельные фракции высушивают прокаленным поташом и подвергают фракционированию. При перегонке дивинилового эфира через жидкость пропускают слабый ток воздуха (примечание 2); моновиниловый эфир перегоняют в присутствии кусочка прокаленного поташа (примечание 3). В результате получают 80 г моновинилового эфира этиленгликоля с т. кип. 139—140° (40% от теоретич., считая на прореагировавший этиленгликоль), 80 г дивинилового эфира этиленгликоля с т. кип. 125—127° и 15 г циклического ацетала этиленгликоля с т. кип. 78—85°. В процессе синтеза давление достигает 14 атм.

Если винилирование гликоля продолжать при той же температуре до прекращения поглощения ацетилена, увеличивая время проведения реакции в конце синтеза до 1—2 час., то образуется преимущественно дивиниловый эфир этиленгликоля. В этом случае давление в автоклаве к концу синтеза достигает 27 атм. Из полученного продукта реакции (545 г) выделяют 386 г (70% от теоретич.) дивинилового эфира этиленгликоля и 60 г (14% от теоретич.) циклического ацетала этиленгликоля.

Если проводить винилирование гликоля при 190° до полного насыщения ацетиленом и выдерживать реакционную смесь при этой температуре в течение трех часов после каждой подачи ацетилена, то образуется главным образом цикличе-

ский ацеталь этиленгликоля. При таком способе винилирования из раствора 10 г едкого кали в 200 г этиленгликоля под давлением, достигающим 33 атм., получают 267 г продукта реакции, из которого выделяют 195 г (68% от теоретич.) циклического ацетала этиленгликоля и 30 г (8% от теоретич.) дивинилового эфира этиленгликоля.

Чистый моновиниловый эфир этиленгликоля получают дальнейшим фракционированием продукта реакции при атмосферном давлении в присутствии поташа или в вакууме без него. Дивиниловый эфир этиленгликоля многократно промывают водой, высушивают поташом, затем обрабатывают на холоду металлическим натрием и перегоняют в отсутствие металлического натрия. Для очистки циклического ацетала этиленгликоля его обрабатывают на холоду металлическим натрием, а затем перегоняют над ним.

СВОЙСТВА

1. Моновиниловый эфир этиленгликоля — легко подвижная, бесцветная, прозрачная жидкость с своеобразным эфирным запахом. Растворим в воде, смешивается во всех отношениях с большинством органических растворителей. Не растворим в лигроице [1].

Из водных растворов высаливается поташом. Энергично реагирует с бромом и металлическим натрием. С едкими щелочами и углекислыми солями щелочных металлов не реагирует. С концентрированной серной кислотой реагирует с сильным взрывом. Под влиянием следов минеральных кислот и их кислых солей, а также при кипячении в смеси с этиленгликолем изомеризуется в циклический ацеталь. При хранении устойчив. Т. кип. 140,0° при 743 мм, d_4^{20} 0,9821; n_D^{20} 1,4360.

Литературные данные: т. кип. 140° при 760 мм, 44—45° при 10 мм [1].

2. Дивиниловый эфир этиленгликоля — легкоподвижная бесцветная жидкость, практически не растворима в воде и в этиленгликоле. С концентрированной серной кислотой реагирует с сильным взрывом. Под влиянием хлорного железа превращается в твердый полимер. Т. кип. 126,8° при 748 мм, d_4^{20} 0,9220, n_D^{20} 1,4350.

Литературные данные: т. кип. 126° [2]; т. кип. 125—126,8°, d_4^{20} 0,9145, n_D^{20} 1,4338 [12].

3. Циклический ацеталь этиленгликоля — легкоподвижная жидкость с эфирным запахом. Растворим в воде, смешивается во всех отношениях с большинством органических растворителей. Не реагирует с металлическим натрием. При длительном хранении в соприкосновении с воздухом гидролизует. Т. кип. 81—82° при 750 мм, d_4^{20} 0,9795, n_D^{20} 1,3972 [12].

Литературные данные: т. кип. 82,5° при 766 мм, d^0 1,0002 [5]; т. кип. 83—84° при 755 мм, d_4^{15} 0,9870, d_4^{20} 0,9811 [7], т. кип. 81—82° при 760 мм, n_D^{17} 1,4035 [1]; т. кип. 82,3°, d_4^{24} 0,9770, n_D^{24} 1,3945 [11].

П Р И М Е Ч А Н И Я

1. Автоклав рассчитан на давление до 300 атм. Его измерительные приборы и арматура не должны содержать частей из меди или медных сплавов, а также серебряных спаев.

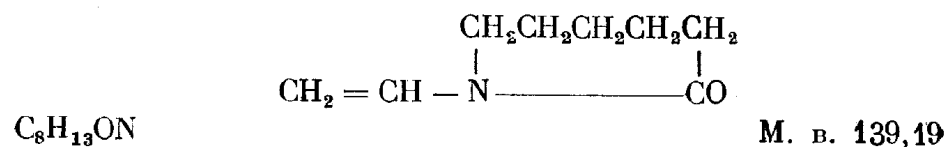
2. К концу перегонки чистого дивинилового эфира этиленгликоля при атмосферном давлении остаток становится более вязким и без перемешивания воздухом легко перегревается. Вследствие этого в перегонной колбе происходит вспышка эфира, сопровождающаяся обильным образованием сажи. В присутствии моновинилового эфира гликоля этого явления не наблюдалось.

3. Моновиниловый эфир этиленгликоля легко перегревается и вследствие этого изомеризуется в циклический ацеталь или претерпевает более сложное превращение. В присутствии поташа этого не происходит.

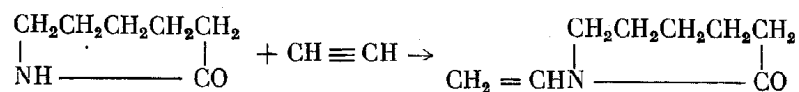
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Hill, L. Pidgeon. J. Am. Chem. Soc., 1928, 50, 2718.
2. Герм. пат. 550403 (1932); P. Friedlaender, 1933, 18, 143.
3. Англ. пат. 398173 (1932); Zbl., 1935, I, 3598.
4. Ам. пат. 1959927 (1934); Ch. A., 1934, 28, 4431.
5. A. Würtz. Lieb. Ann., 1861, 120, 328.
6. A. Verley. Bull. soc. chim., 1899, [3], 21, 275.
7. H. F. Clarke. J. Chem. Soc., 1912, 101, 1788.
8. Герм. пат. 271381 (1912); Zbl., 1914, I, 1316.
9. H. Hill, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 3108, 3117.
10. R. Leutner. Monatsh., 1932, 60, 317.
11. J. Nieuwland, R. Vogt, W. Foohay. J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 1018.
12. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1943, 13, 1.

N-ВИНИЛ-ε-КАПРОЛАКТАМ



М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. МЕДЗЫХОВСКАЯ,
М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ



По патентным данным [1] винилирование ε-капролактама проводилось в среде толуола ацетиленом, разбавленным азотом, в присутствии калиевой соли пирролидона в качестве катализатора. Полученный N-винил-ε-капролактан после повторной перегонки представлял собой бесцветную жидкость. Выход не указан.

Предлагаемый нами способ винилирования ε-капролактама [2] основан на реакции Фаворского — Шостаковского [3] (т. е. с применением ацетилена без разбавителей). В качестве катализатора нами применяется продукт взаимодействия ε-капролактама с металлическим калием (примечание 1). Выход 70—75% от теоретич.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В стальной вращающийся автоклав емкостью 2 л (примечание 2) помещают раствор 198 г ε-капролактама в 200 мл толуола, к которому предварительно добавлен катализатор. Последний получается путем взаимодействия 28 г ε-капролактама, растворенного в 150 мл толуола, с 9,7 г металлического калия при 60—80°. Затем в автоклав из баллона подают ацетилен до выравнивания давления в баллоне и автоклаве и последний нагревают при вращении. При температуре около 100°

начинается энергичное поглощение ацетилена. Нагревание прекращают (максимальная температура в автоклаве 125°) и, после того как автоклав остынет, подают в автоклав новую порцию ацетилена и снова нагревают до 100—125°. Эту операцию повторяют несколько раз, пока поглощение ацетилена не прекратится.

Реакционную смесь, имеющую вид густой коричневой массы, переносят в колбу. Автоклав промывают 30 мл толуола. После отгонки толуола в вакууме собирают фракцию 129—134° при 24—25 мм (215 г); в колбе остается 65 г смолы. При вторичной перегонке получают 190 г N-винил-ε-капролактама (т. кип. 131—132° при 22 мм) и низкокипящую фракцию, состоящую в основном из толуола. Экстракция смолы эфиром дает дополнительно 9,2 г N-винил-ε-капролактама.

Выход N-винил-ε-капролактама составляет 199,2 г (71% от теоретич., считая на взятый капролактан).

СВОЙСТВА

N-Винил-ε-капролактан — белое кристаллическое вещество с т. пл. 34—35°; т. кип. 95° при 4 мм, 131—132° при 22 мм. Хорошо растворим в эфире, этиловом спирте, бензине, бензоле, толуоле. Чистый N-винил-ε-капролактан может долго сохраняться в виде жидкости (в переохлажденном состоянии), быстро кристаллизуется при механическом воздействии. При хранении над водой жидкий винилкапролактан поглощает равномолекулярное количество воды, теряя способность кристаллизоваться.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Впоследствии нами было найдено, что металлический калий можно заменить металлическим натрием.
2. Контрольно-измерительные приборы не должны содержать медных или серебряных частей, соприкасающихся с ацетиленом.

ЛИТЕРАТУРА

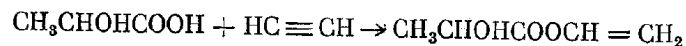
1. W. Rerpe, H. Krzikalla, O. Dornheim, R. Saueg-bier. Ам. пат. 2317804; Сб. А., 1943, 37, 6057.
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Медзыховская, М. Г. Зеленская. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1952, 682.
3. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1943, 13, 1.

ВИНИЛОВЫЙ ЭФИР МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ



М. в. 116,11

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Б. И. МИХАНТЬЕВ.



Виниловый эфир молочной кислоты получен впервые из молочной кислоты и ацетилена в присутствии цинковой или кадмиевой соли молочной кислоты (примечание 1).

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В автоклав, емкостью 2,5 л (примечание 2), загружают 90 г (1 г-мол) молочной кислоты и 10—12 г цинковой или кадмиевой соли молочной кислоты (примечание 3). Затем в автоклав вводят ацетилен под давлением 15—16 атм. Автоклав приводят во вращение и реакцию проводят при 90—100°. В первые 30—40 мин. давление повышается, а в дальнейшем постепенно снижается. О конце реакции судят по прекращению поглощения ацетилена, что наступает через 4—5 час. после начала синтеза.

От реакционной смеси темнокоричневого цвета отгоняют виниловый эфир молочной кислоты с т. кип. 146—152°. Выход 37 г (32% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Виниловый эфир молочной кислоты — бесцветная жидкость, т. кип. 153°, d_4^{20} 1,0774, n_D^{20} 1,4088. Вода и водные растворы щелочей и минеральных кислот при 50—60° с заметной скоростью гидролизуют виниловый эфир на молочную кислоту и ацетальдегид.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Катализатор для подобных реакций предложен В. Реппе [1].
2. Автоклав и его оборудование не должны иметь медных или серебряных частей.
3. Молочная кислота и катализатор должны быть абсолютно сухими, так как влага снижает выход эфира. Молочную кислоту (концентрация 98%) очищают через ее магниевую соль [2] и затем сушат в вакуум-экскаторе над хлористым кальцием.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. R e p p e. Acetylene chemistry, New York. 1949, 57.
2. Ам. пат. 1459395 (1923); Zbl., 1924, 1, 1868; англ. пат. 173479; Zbl., 1923, II, 251.

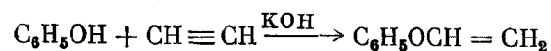
ВИНИЛФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР

(феноксиэтилен)

 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$

М. в. 120,06

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, М. С. БУРМИСТРОВА



Впервые винилфениловый эфир был получен А. П. Сабаневым [1] взаимодействием бромистого этилена с фенолятом натрия и обработкой образующегося при этом бромфенетола спиртовым раствором едкого кали. Эта реакция была позднее использована другими исследователями [2, 3]. Чалмерс [4] получал винилфениловый эфир дегидратацией β -оксифенетола. В дальнейшем в основу получения винилфенилового эфира был положен общий метод Бутлерова—Эльтекова [5], сводящийся в данном случае к взаимодействию хлористого винила с фенолятом. Различные видоизменения этого способа [6] заключаются в замене хлористого винила дихлорэтаном, фенолята смесью фенола и щелочи и в использовании различных растворителей.

Все эти методы дают худшие выходы винилфенилового эфира, чем описываемый ниже способ его получения [7], основанный на применении реакции А. Е. Фаворского и М. Ф. Шостаковского [8] к винилированию фенола.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Во вращающийся горизонтальный автоклав (примечание 1), емкостью 3 л, загружают 200 г фенола, 30 мл воды (примечание 2) и 20 г порошкообразного едкого кали. Воздух из автоклава вытесняют однократной промывкой ацетиленом из баллона, заполняют автоклав ацетиленом (примечание 3) и вращают

его при 175°. Когда весь содержащийся в автоклаве ацетилен поглотится, автоклав охлаждают до комнатной температуры, спускают остаточное давление, не превышающее обычно 1—1½ атм. (примечание 4), вновь заполняют автоклав ацетиленом и продолжают вращение при 175°. Заполнение автоклава ацетиленом и нагрев повторяются до прекращения поглощения ацетилена (примечание 5).

Продукт реакции переносят из автоклава в стакан, промывают в делительной воронке водой для удаления щелочи и непрореагировавшего фенола и после высушивания над хлористым кальцием перегоняют при нормальном давлении. Получают 180 г винилфенилового эфира (70% от теоретич.) с т. кип. 155—156°.

СВОЙСТВА

Винилфениловый эфир представляет собой подвижную, прозрачную, бесцветную жидкость с характерным резким эфирным запахом. Т. кип. 155—156° при нормальном давлении: d_4^{20} 0,9771; n_D^{20} 1,5224.

Литературные данные: т. кип. 155—156° [1, 2, 3, 11], 155,5° [4]; d_4^{20} 0,9776; n_D^{20} 1,5226; d_4^{20} 0,977 [11]. В воде почти нерастворим.

Описанным методом могут быть получены с хорошими выходами винилкрезилловые эфиры (метилфеноксиэтилены).

1. В и н и л о р т о к р е з и л о в ы й э ф и р $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}=\text{CH}_2$, подвижная, прозрачная, светложелтая жидкость с характерным запахом; т. кип. 167—168,5° при нормальном давлении; d_4^{20} 0,9545; n_D^{20} 1,5160. Выход 50% от теоретич.

Литературные данные: т. кип. 163—170°; d_4^{20} 0,951 [11]. Литературные сведения о получении см. [9, 11, 12].

2. В и н и л м е т а к р е з и л о в ы й э ф и р $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}=\text{CH}_2$, подвижная, прозрачная, светложелтая жидкость с характерным запахом. Т. кип. 173—174,5° при нормальном давлении; d_4^{20} 0,9605; n_D^{20} 1,5186. Выход 55% от теоретич.

Литературные сведения о получении см. [9, 10, 12].

3. Винилпаракрезиловый эфир $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OSn} = \text{CH}_2$, подвижная, прозрачная, светложелтая жидкость с характерным запахом. Т. кип. $175\text{--}175,5^\circ$ при нормальном давлении; d_4^{20} 0,9587; n_D^{20} 1,5170. Литературные данные: т. кип. $177\text{--}180^\circ$; d_{25}^{30} 0,975; n_D^{30} 1,5130 [3]. Литературные сведения о получении см. [3, 9].

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Автоклав и его оборудование не должны содержать медных или серебряных частей, соприкасающихся с ацетиленом.

2. При отсутствии воды в автоклаве образуется смолистый или твердый стеклообразный продукт термополимеризации винилфенилового эфира.

3. Начальное давление должно быть не ниже 9 атм. Работать с баллонами, имеющими давление ниже 9 атм., нецелесообразно, так как при этом сильно удлиняется время проведения реакции.

4. Остаточное давление спускается во избежание накопления примесей, содержащихся в техническом ацетилене.

5. При истерпывающем винилировании ацетилен поглощается обычно в количестве несколько превышающем теоретическое, что связано с растворением ацетилена в виниловом эфире и некоторыми побочными реакциями.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Сабанеев. Исследование соединений ацетилена, 1873, стр. 70.
2. A. Wohl, E. Berthold. Ber., 1910, 43, 2175.
3. S. G. Powell, R. Adams. J. Am. Chem. Soc., 1920, 42, 646.
4. W. Chalmers. Can. J. Res., 1932, 7, 464.
5. А. М. Бутлеров. ЖРХО, 1870, 2, 192. А. П. Эльтеков. ЖРХО, 1877, 9, 163.
6. Герм. пат. 550495 и др.; Ch. A., 1932, 26, 4825 и др.
7. М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова. Журн. прикл. химии, 1942, 15, 260.
8. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1943, 13, 1.
9. Ам. пат. 2017355; англ. пат. 430590; Ch. A., 1935, 29, 8001.
10. Англ. пат. 341074; Zbl., 1931, 1, 3169; франц. пат. 38910; Zbl., 1932, I, 1438.
11. Герм. пат. 513679; Zbl., 1931, I, 1011.
12. Англ. пат. 332605; Zbl., 1930, II, 2572.

ВИНИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

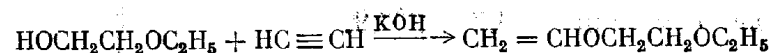
(1-винокси-2-этоксиэтан)



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$

М. в. 116,16

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, П. В. ТЮПАЕВ



Винилэтиловый эфир этиленгликоля получается каталитическим разложением паров ацетала — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ [1] присоединением ацетилена к моноэтиловому эфиру этиленгликоля в присутствии щелочного катализатора под давлением [2, 3, 4] и пропусканием ацетилена в раствор щелочи в моноэтиловом эфире этиленгликоля при атмосферном давлении [5, 6].

Настоящий синтез осуществлен авторами по общему способу получения простых виниловых эфиров, разработанному А. Е. Фаворским и М. Ф. Шостаковским [7].

Метод прост по выполнению и дает хороший выход.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В стальной вращающийся автоклав (примечание 1), емкостью 2,5 л, загружают раствор 18 г едкого кали в 360 г моноэтилового эфира этиленгликоля (т. кип. $132\text{--}134^\circ,5$, d_4^{20} 0,9294, n_D^{20} 1,4080). Удаляют продуванием ацетиленом находящийся в автоклаве воздух и заполняют автоклав ацетиленом из баллона. Включают мотор и реакционную смесь осторожно нагревают до 150° ; при этой температуре проводят реакцию в течение 30 мин. Затем автоклав охлаждают до $30\text{--}40^\circ$, вводят в него следующую порцию ацетилена и продолжают реакцию при 150° .

Так последовательно производят подачу ацетилена до полного прекращения поглощения (примечание 2).

Максимальное давление в автоклаве к концу опыта достигает 29 атм.

По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры и разгружают. Выход продукта 460 г (95% от теоретич.). Продукт трижды промывают водой, высушивают поташом и перегоняют под атмосферным давлением, избегая сильного перегревания. Отбирают фракцию с температурой кипения 112—125°, обрабатывают ее на холоду металлическим натрием и снова перегоняют в отсутствие последнего. Получают 390 г (84% от теоретич.) чистого винилэтилового эфира этиленгликоля с т. кип. 123,7—123°,9.

СВОЙСТВА

Винилэтиловый эфир этиленгликоля — легкоподвижная, бесцветная, прозрачная, летучая жидкость с своеобразным эфирным запахом. Смешивается во всех отношениях с обычными органическими растворителями. Плохо растворим в воде. Энергично реагирует с бромом. Обесцвечивает раствор перманганата. Гидролизруется слабым водным раствором серной кислоты с образованием ацетальдегида и моноэтилового эфира этиленгликоля. Под влиянием хлорного железа превращается в маслообразный, нерастворимый в воде светлый полимер. С концентрированной серной кислотой реагирует со взрывом. С металлическим натрием, едкими щелочами и углекислыми солями щелочных металлов не реагирует. При хранении устойчив. Т. кип. 123,7—123°,9 при 755 мм; d_4^{20} 0,8760, n_D^{20} 1,4125 [7].

Литературные данные: т. кип. 126° [2, 4].

П Р И М Е Ч А Н И Я

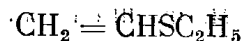
1. Автоклав рассчитан на давление до 300 атм. Его измерительные приборы и арматура не должны содержать частей из меди или медных сплавов, а также серебряных спаев.

2. Продолжительность присоединения последних порций ацетилена увеличивается до 1—2 час.

1. Герм. пат. 525836 (1929); франц. пат. 703509 (1930); Zbl., 1931, II, 1191.
2. Франц. пат. 724955 (1931); Ch. A., 1932, 26, 4825.
3. Англ. пат. 369297 (1932); Zbl., 1932, II, 923.
4. Ам. пат. 1959927 (1934); Ch. A., 1934, 28, 4431.
5. Англ. пат. 430764 (1934); Zbl., 1935, II, 3978.
6. Герм. пат. 640510 (1937); P. Friedländer, 1940, 25, 81.
7. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1943, 13, 1.

ВИНИЛЭТИЛСУЛЬФИД

(этилмеркаптоэтилен)

C₄H₈S

М. в. 88,16

Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

1. $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{CH}_2=\text{CHSC}_2\text{H}_5$
2. $\text{CH}_2=\text{CHSC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$

Винилэтилсульфид был получен ранее следующими способами: 1) взаимодействием бромистого винила с этилмеркаптидами щелочных металлов при нагревании в спиртовом растворе [1, 2], 2) дегидратацией β-оксидиэтилсульфида, полученного взаимодействием этилмеркаптана с окисью этилена [3], 3) взаимодействием ацетиленов и сероводорода в присутствии полисульфидных катализаторов (наряду с этилмеркаптаном и диэтиловым эфиром этандитиола-1,2 [4] и 4) действием разбавленного азотом ацетиленов на этилмеркаптан в присутствии основных веществ. В качестве побочного продукта при этом также образуется диэтиловый эфир этандитиола-1,2 [5].

Первый метод дает плохие выходы винилэтилсульфида (30—40% от теоретич.). Три последние метода описаны только в патентной литературе.

Предлагаемый способ получения винилэтилсульфида заключается в действии на этилмеркаптан избытка ацетиленов в условиях, рекомендованных для винилирования спиртов А. Е. Фаворским и М. Ф. Шостаковским [6], т. е. в присутствии едкого кали и при нагревании. Выход винилэтилсульфида составляет 60—65%, считая на взятый меркаптан; кроме того, образуется диэтиловый эфир этандитиола-1,2.

35 г свежеперегнанного этилмеркаптана и 1,5—2 г порошкообразного едкого кали помещают во вращающийся стальной автоклав, емкостью 1 л (примечания 1, 2). Ацетилен подается из баллона под давлением в 18—20 атм. (примечание 3).

Включают обогрев и приводят автоклав во вращение. Поглощение ацетилена становится заметным при 120—125°. Поддерживают температуру 135—145° в течение 1—1,5 час. (максимальное давление 30 атм.). По охлаждении автоклава спускают избыточный ацетилен и смывают содержимое автоклава сухим эфиром.

Эфирную вытяжку темнобурого цвета отделяют фильтрованием от смолистого щелочного осадка. При перегонке из колбы Фаворского с дефлегматором после отгонки фракции с т. кип. 70—89° (4 г) получают 32 г винилэтилсульфида (65% от теоретич.) с т. кип. 89—92°. Из остатка в колбе путем перегонки с водяным паром, экстракции эфиром и разгонки выделяют 3 г диэтилового эфира этандитиола-1,2 с т. кип. 69,5—70° при 4,5 мм (7,7% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Перегнанный на колонке в 18—20 теоретических тарелок винилэтилсульфид имеет т. кип. 91,9—92°, n_D^{20} 1,4756, d_4^{20} 0,8756.

Литературные данные: т. кип. 90,5—91°,5 (не исправлено), d_4^{14} 0,8870 [1], т. кип. 91,5—92°; d_4^{25} 0,8691; n_D^{25} 1,4631 [2].

Легкоподвижная жидкость с неприятным запахом. Очень летуча. С сулемой в абсолютном эфире дает розовую комплексную соль, темнеющую при хранении и плавящуюся при 32—34°.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Автоклав и его арматура не должны содержать медных или серебряных частей, соприкасающихся с ацетиленом.
2. Во избежание потерь этилмеркаптана рекомендуется вносить его в автоклав в запаивной и предварительно охлажденной ампуле. Ампулу разбивают внутри автоклава в момент его закрывания.

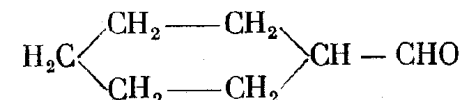
3. При этих условиях ацетилен находится в избытке по отношению к меркаптану (~1,5 г-моля ацетилена на 1 г-моль меркаптана), что обеспечивает значительный выход винилэтилсульфида и снижает выход вторичного продукта реакции — диэтилового эфира этандитиола-1, 2, образующегося путем присоединения этилмеркаптана к винилсульфиду. Поэтому нецелесообразно увеличивать загрузку меркаптана или использовать ацетиленовые баллоны с более низким давлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Strömholt. Ber., 1900, 33, 840.
2. J. Löwenich, J. Losen, A. Dierichs. Ber., 1927, 60, 950.
3. T. F. Doumani. Ам. пат. 2402878; Ch. A., 1946, 40, 6496.
4. Англ. пат. 444689; Ch. A., 1936, 30, 5594.
5. W. Rerre, F. Nicolai. Герм. пат. 617543; Ch. A., 1936, 30, 733; Франц. пат. 777427; Шведск. пат. 82699; Zbl., 1935, II, 3440, 3441.
6. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шоस्ताковский. ЖОХ, 1943, 13, 1.

ГЕКСАГИДРОБЕНЗАЛЬДЕГИД

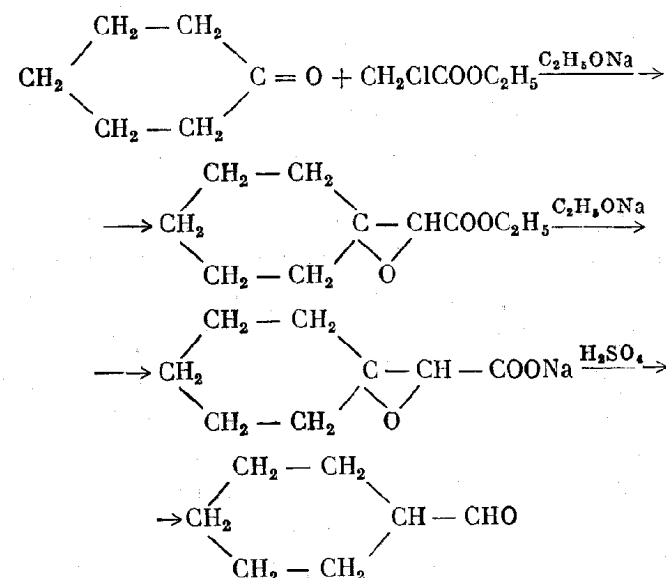
(циклогексилформальдегид)



$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$

М. в. 112,17

В. М. РОДИОНОВ, Т. С. КИСЕЛЕВА



В литературе описано много методов получения гексагидробензальдегида.

Гексагидробензальдегид был получен окислением гексагидробензилового спирта [1], действием разбавленной серной кислоты на 1-метилциклогексанол [2, 3], при взаимодействии циклогексанона с окисью углерода и хлористым водородом в присутствии хлористого алюминия и под давлением [4], из бромистого циклогексилмагния и ортомуравьиного эфира [5], действием галоидного алкила на толуольный раствор

этоксинатрмалонового эфира [6], гидрированием бензальдегида по Сабатье [7] и по Скита [8], разложением глицидных эфиров [9] и др.

Большинство из перечисленных методов не имеет препаративного значения либо из-за сложности методики, либо из-за трудности получения исходного сырья, либо из-за применения высокого давления и дорогостоящих катализаторов.

Во многих из приведенных работ альдегид был выделен в очень незначительных количествах и с низкими выходами.

В основу описываемого способа положен метод получения альдегидов расщеплением глицидных эфиров по Дарзану [9]. Получение глицидного эфира дается в несколько измененном виде; заново разработана методика получения и выделения альдегида из глицидного эфира.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Циклогексилглицидный эфир

В полулитровую трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают 49 г циклогексанона, 61 г этилового эфира монохлоруксусной кислоты и 100 мл сухого бензола. К хорошо охлажденной (-5°) смеси в течение двух часов прибавляют 34 г сухого этилата натрия из алонжа, закрытого пробкой, соединенного с колбой посредством эластичного каучука. Температура реакционной смеси не должна превышать 15° . По окончании прибавления этилата натрия продолжают перемешивание в течение четырех часов и после 48 час. стояния желто-бурую массу нагревают 6 час. на кипящей водяной бане, а затем разбавляют водой. Верхний слой (раствор глицидного эфира в бензоле) отделяют, нижний слой экстрагируют два раза бензолом.

Соединенные бензольные растворы промывают водой, 3%-ным раствором уксусной кислоты, снова водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки бензола глицидный эфир перегоняют в вакууме. Т. кип. глицидного эфира $115-115,5^{\circ}$ при 10 мм.

Литературные данные [9]: т. кип. глицидного эфира $128-129^{\circ}$ при 17 мм.

Выход глицидного эфира 65—67 г, 71—73% от теоретич. (примечание 1).

2. Омыление циклогексилглицидного эфира

К спиртовому раствору этилата натрия, полученному из 9,2 г металлического натрия и 200 мл абсолютного спирта, добавляют при встряхивании 67 г глицидного эфира; при этом появляется незначительная муть. Раствор охлаждают до 15° и к нему добавляют 8 мл воды, причем происходит сильное разогревание и выпадает натриевая соль глицидной кислоты. На другой день соль отфильтровывают, промывают спиртом и сушат при 120° .

Выход 60—62 г (93—96% от теоретич.).

3. Гексагидробензальдегид

К 250 г натриевой соли глицидной кислоты, растворенной в 150 мл воды, маленькими порциями из капельной воронки добавляют разбавленную (1 : 1) серную кислоту при одновременном пропускании через раствор водяного пара. Отгоняющийся с паром альдегид собирают в воду со льдом. В холодильнике должна быть сильная струя воды. Верхний слой, содержащий альдегид, отделяют, а водный слой (около 800 мл) снова перегоняют с паром и собирают около 300 мл конденсата, содержащего, практически, весь альдегид из водного слоя. Полученный конденсат экстрагируют эфиром; экстракт соединяют с отделенным ранее гексагидробензальдегидом и сушат над хлористым кальцием. После отгонки эфира альдегид перегоняют в вакууме, собирая фракцию $77-78^{\circ}$ при 20 мм.

Выход альдегида 66—67,5 г, 42—43% от теоретич., считая на натриевую соль глицидной кислоты или 30—31% при расчете на исходный циклогексанон (примечание 2).

СВОЙСТВА

Гексагидробензальдегид — прозрачная бесцветная жидкость с характерным резким запахом, напоминающим запах бензойного и валерианового альдегидов. Немного растворим в воде

и хорошо в спирте, эфире и бензоле. Легко полимеризуется под влиянием минеральных кислот, а также при длительном стоянии.

Т. кип. 77—78° при 20 мм, n_D^{19} 1,4505, т. пл. семикарбазона 167,5—168°.

Литературные данные: т. кип. 155—157° при 760 мм и 75—78° при 20 мм [9], n_D^{19} 1,4495; d_4^{20} 0,9263 [3]: т. пл. семикарбазона 167—168°.

П Р И М Е Ч А Н И Я

1. Глицидный эфир может быть также получен конденсацией циклогексанона с монохлоруксусным эфиром в присутствии амида натрия [10]. Синтез занимает 5—6 час.; выход эфира составляет 63—65%.

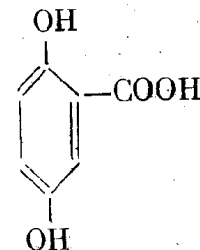
2. Такой низкий выход на этой стадии, вероятно, можно объяснить образованием димера под влиянием серной кислоты в момент выделения гексагидробензальдегида [3].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. L. Bouveault. Bull. soc. chim., 1903, [3], 29, 1049.
2. А. Е. Фаворский, И. Боргман. Ber., 1907, 40, 4867.
3. O. Wallach. Lieb. Ann., 1906, 347, 331.
4. H. Hopff. Ber., 1931, 64, 2739.
5. Ch. E. Wood, M. A. Combeu. J. Soc. Chem. Ind., 1923, 42, 429.
6. G. Darzens, M. Meyer. C. r., 1933, 196, 489.
7. P. Sabatier, A. Mailhe. C. r., 1904, 139, 344.
8. A. Skita. Ber., 1915, 48, 1685.
9. G. Darzens, P. Lefebvre. C. r., 1906, 142, 714.
10. Org. Synth., 1944, 24, 82, 87.

ГЕНТИЗИНОВАЯ КИСЛОТА

(2,5-диоксибензойная кислота)



$C_7H_6O_4$

М. в. 154,12

В. М. РОДИОНОВ, В. П. МАМАЕВ

Для получения гентизиновой кислоты существует несколько способов. Наиболее употребительные из них — нагревание гидрохинона с раствором бикарбоната калия в запаянной трубке при 130° [1] или взаимодействие монометилового эфира гидрохинона с четыреххлористым углеродом и едким натром с последующим деметилированием образующейся 2-окси-5-метоксибензойной кислоты [2].

Предлагаемый метод получения гентизиновой кислоты заключается в действии углекислоты на смесь гидрохинона и поташа при повышенной температуре [3].

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

15 г сухого гидрохинона и 50 г прокаленного поташа растирают в ступке. Смесь для дополнительного высушивания помещают на один час в автоклав, обогреваемый масляной баней (примечание 1) до 140°, затем воздух из автоклава вытесняют углекислотой и нагнетают углекислоту до давления в 17 атм. Реакцию ведут при 210° в течение часа (примечание 2). Давление в автоклаве, поднимающееся при нагревании, примерно, до 20 атм., затем начинает снижаться. Добавлением углекислоты

давление поддерживают на уровне 18 атм. По охлаждении автоклава избыток углекислоты выпускают и продукт реакции — темнокоричневый порошок — растворяют в 300 мл воды. Раствор фильтруют, фильтрат подкисляют соляной кислотой, извлекают гентизиновую кислоту эфиром и эфирный раствор сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток быстро затвердевает в сероватую массу. Получают 15 г гентизиновой кислоты (71% от теоретич.). Т. пл. 200—201°, 5. После перекристаллизации из воды т. пл. 201—201,5°.

СВОЙСТВА

Гентизиновая кислота представляет собой бесцветные иглы с т. пл. 201°. Хорошо растворима в воде, спирте, эфире. Нерастворима в хлороформе, бензоле, сероуглероде. С хлорным железом дает синее окрашивание.

ПРИМЕЧАНИЯ

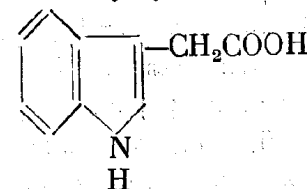
1. В данном случае можно пользоваться автоклавом без мешалки. Наиболее простая конструкция автоклава описана В. М. Родионовым [3].
2. Конец реакции определяется прекращением поглощения углекислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Senhofer, Sarlay. Monatsh., 1881, 2, 448; Juch. Monatsh., 1905, 26, 839.
2. F. Villant, J. Lang. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 2301.
3. В. М. Родионов. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1940, 421.

23

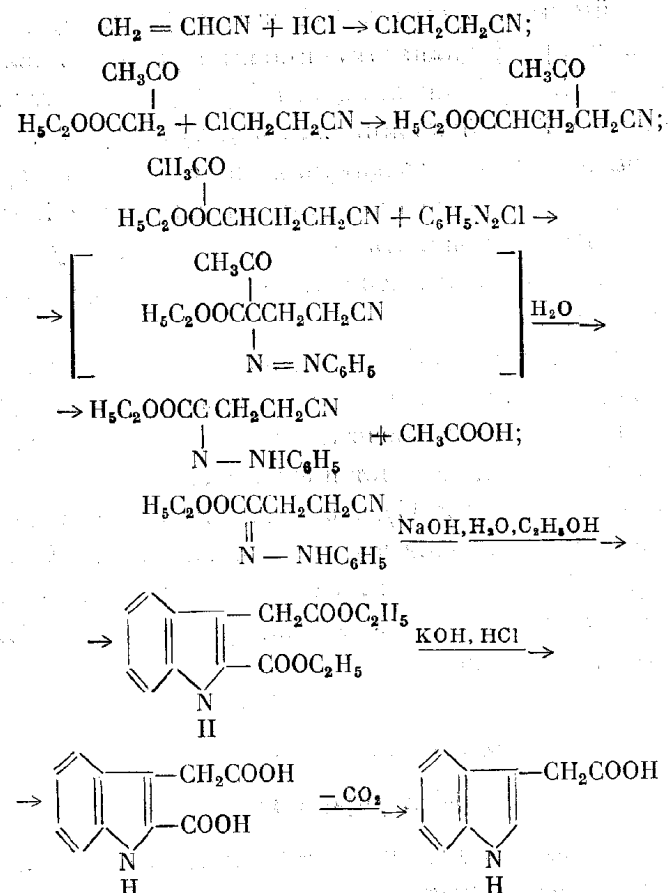
ГЕТЕРОАУКСИН (индолил-3-уксусная кислота)



$C_{10}H_9O_2N$

М. в. 175,18

В. В. ФЕОФИЛАКТОВ, Н. К. СЕМЕНОВА



При синтезе гетероауксина (ростовое вещество) исходят обычно из индола или фенилгидразонов соответствующих

альдегидо- или кетокислот или их эфиров, замыкающихся далее по реакции Фишера в производные индола.

Гетероауксин был синтезирован взаимодействием иодистого индолилмагния с хлорацетонитрилом [1], индола с диазоуксусным эфиром [2]; β -диметиламинометилиндола (грамина) с синильной кислотой или ее солями [3, 4] и нагреванием индола с формалином и цианистым калием [5]. Синтез гетероауксина был осуществлен, исходя из β -формилпропионовой кислоты и фенилгидразина [2, 6, 7], а также из фенилгидразона этилового эфира α -кето- β -карбэтоксиглутаровой кислоты [8].

Азосочетанием фенилдиазотата с β -цианэтилацетоуксусным эфиром Кеймацу и Сугазава [9] синтезировали фенилгидразон этилового эфира β -цианметилпировиноградной кислоты, а из него — эфир 2-карбэтоксиндолил-3-уксусной кислоты и соответствующую 2-карбоксииндолил-3-уксусную кислоту — важные промежуточные соединения в синтезе гетероауксина, который, однако, они не получали. Этот же эфир 2-карбэтоксиндолил-3-уксусной кислоты, а из него и гетероауксин синтезировал Кинг [10] азосочетанием α -ацетоглутарового эфира с фенилдиазотатом.

Предлагаемый способ синтеза, воспроизводя схему Кеймацу и Сугазава, а в последней стадии схему Кинга, существенно отличается тем, что азосочетание проводится в слабокислой и нейтральной среде, что дает в этой стадии почти количественный выход; Кеймацу и Сугазава выход в этой стадии не указывают, а Кинг получает выход не более 77%. Описываемый способ прост в выполнении, исходит из доступных веществ и дает по стадиям высокие выходы не требующих очистки промежуточных продуктов.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

β -Хлорпропионитрил

В круглодонную длинногорлую колбу, емкостью 25 мл, помещенную в охлаждающую смесь, вливают 8,5 г (0,16 г-моля) свежеперегнанного акрилонитрила. Колбу закрывают пробкой, в отверстие которой вставляют длинную стеклянную труб-

ку, доходящую до дна колбы. По трубке в колбу пропускают сухой хлористый водород до привеса 6 г (0,16 г-моля), на что требуется 45—60 мин.

Продукт реакции выливают в холодную воду (30—40 мл), нижний слой β -хлорпропионитрила отделяют при помощи делительной воронки, промывают 3—5%-ным раствором едкого натра, затем водой, сушат безводным сульфатом натрия, перегоняют на масляной бане (температура 205—210°), собирая фракцию 174—176°. Получают 12,6—13,8 г β -хлорпропионитрила, что составляет 90—97% от теоретич. Для препарата, полученного из нитрила гидракриловой кислоты, приводится т. кип. 174—176° при 752 мм [11].

β -Цианэтилацетоуксусный эфир

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вносят 50 мл абсолютного этилового спирта и по частям 3,2 г (0,14 г-атома) металлического натрия.

К охлажденному алкоголю при помешивании приливают 54,6 г (0,42 г-моля) ацетоуксусного эфира и через 5—10 мин. 12,5 г (0,14 г-моля) β -хлорпропионитрила. После размешивания смеси начинается бурная реакция, сопровождающаяся разогреванием жидкости и выделением осадка хлористого натрия. Колбу время от времени встряхивают. Через 1,5—2 часа стояния при комнатной температуре реакция заканчивается (отсутствие щелочной реакции на лакмус). Спирт отгоняют, колбу охлаждают и содержимое выливают в 60 мл холодной воды. Маслообразный продукт реакции отделяют в делительной воронке, промывают водой, промывные воды извлекают несколько раз эфиром, в котором затем растворяют отделенный ранее маслообразный продукт, и эфирный раствор сушат безводным сульфатом натрия.

После отгонки серного эфира масло разгоняют в вакууме, собирают β -цианэтилацетоуксусный эфир с т. кип. 156° при 18 мм или 164—167° при 27 мм. Получают 19,2—19,7 г эфира, т. е. 75—77% от теоретич., считая на β -хлорпропионитрил.

β -Цианэтилацетоуксусный эфир представляет собой бесцветное легкоподвижное масло, n_D^{17} 1,4474.

Кеймацу и Сугазава [9] указывают выход 70%, т. кип. 156° при 18 мм.

Фенилгидразон этилового эфира β -(цианметил)-пировиноградной кислоты

9,3 г (0,1 г-моля) анилина, к которым прибавлено 30 мл воды, 26 мл концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 50 г льда, diaзотируют раствором 7 г нитрита натрия [0,1 г-моля] в 28 мл воды при охлаждении снегом с солью.

По истечении 20—30 мин. добавляют кристаллический ацетат натрия (до отрицательной реакции на конго) и полученный diaзораствор приливают к помещенному в охлаждающую смесь β -цианэтилацетоуксусному эфиру (18,3 г, 0,1 г-моля). Туда же по каплям, при энергичном перемешивании, добавляют из капельной воронки охлажденный 10%-ный водный раствор едкого натра до нейтральной реакции на лакмус. По мере приливания щелочи образуется оранжевая эмульсия, а затем выделяется красное масло, собирающееся на поверхности жидкости (примечание 1).

Масло отделяют от водной жидкости, промывают холодной водой, размешивают с 50 мл этилового спирта и оставляют в открытом стакане при комнатной температуре.

Через 2—3 дня масло полностью закристаллизовывается в плотные оранжевые кристаллы. Кристаллы отжимают на вакуум-фильтре, промывают небольшим количеством эфира и сушат. Вес 24 г, выход 98%, т. пл. 155—157°.

Перекристаллизованные из уксусной кислоты розовато-желтые кристаллы фенилгидразона этилового эфира β -цианметилпировиноградной кислоты имеют т. пл. 159°.

Кеймацу и Сугазава [9], не указывая выхода, дают т. пл. 155°.

Этиловый эфир 2-карбэтоксииндолил-3-уксусной кислоты

Смесь 23,3 г (0,095 г-моля) неперекристаллизованного фенилгидразона (т. пл. 155—157°) и 100 мл этилового спирта помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, закрытую пробкой,

с обратным вертикальным холодильником. Через холодильник до дна колбы вводят стеклянную трубку, по которой пропускают сухой хлористый водород — вначале в холодную (20 мин.), а затем в нагреваемую на водяной бане смесь. Через 40 мин. на дне и стенках колбы начинают выделяться кристаллы хлористого аммония и жидкость постепенно темнеет. Через 50—60 мин., когда реакция заканчивается (примечание 2), охлажденную реакционную смесь выливают в смесь льда и воды, отделяют выпавшие сероватые кристаллы индольного производного, промывают их на фильтре водой и сушат. Вес их составляет 23,6—25 г, т. е. 90—95% от теоретич., т. пл. 80—83°. Перекристаллизованные из водного спирта бесцветные иглы этилового эфира 2-карбэтоксииндолил-3-уксусной кислоты имеют т. пл. 85—87°.

Кеймацу и Сугазава [9], не приводя выхода, дают т. пл. 85—86°; Кинг [10] дает т. пл. 85°.

2-Карбэоксииндолил-3-уксусная кислота

23,4 г (0,085 г-моля) этилового эфира 2-карбэтоксииндолил-3-уксусной кислоты (т. пл. 80—83°) нагревают на водяной бане с 170 мл 10%-ного раствора едкого натра в водном спирте (17 г NaOH в 150 мл 40%-ного спирта). Через 5—10 мин. к образовавшейся густой кашице добавляют 40 мл воды и по охлаждении подкисляют концентрированной соляной кислотой (60 мл). Через 30—40 мин. выпавшие кристаллы дикарбоновой кислоты отделяют, промывают на фильтре холодной водой и сушат. Вес 17—18,2 г, выход составляет 92—96% от теоретич. Т. пл. 232—235°. Перекристаллизованная из 50%-ного этилового спирта 2-карбэоксииндолил-3-уксусная кислота — бесцветные иглы; т. пл. 236° (с разложением). Кеймацу и Сугазава [9], не указывая выхода, приводят т. пл. 228°; Кинг [10] дает т. пл. 236°.

Индолил-3-уксусная кислота (гетероауксин)

1,1 г (0,005 г-моля) 2-карбэоксииндолил-3-уксусной кислоты (т. пл. 232—235°) (примечание 3) растворяют в 6 г хинолина, помещенного в колбу Вюрца (25 мл), боковая трубка которой

изогнута для отвода выделяющегося газа (CO_2) под мерный цилиндр, заполненный четыреххлористым углеродом. В колбу вносят 0,35 г медного порошка, плотно закрывают пробкой с доходящим почти до дна термометром и осторожно нагревают на масляной бане. При 170° (по внутреннему термометру) начинается энергичное выделение пузырьков газа, которое постепенно замедляется; затем температура повышается до $185\text{—}195^\circ$ и поддерживается на указанном уровне до окончания реакции, т. е. до выделения 120 мл углекислого газа (несколько более 0,005 моля), на что требуется около 2 час. Содержимое колбы растворяют в 50 мл эфира и эфирный раствор дважды извлекают встряхиванием с 25 мл 10%-ного раствора едкого натра (всего 50 мл).

Водный раствор натриевых солей кислот фильтруют, подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго, не отделяя незначительного выпавшего осадка, подогревают до $60\text{—}65^\circ$ и трижды обрабатывают в делительной воронке горячим ($60\text{—}65^\circ$) этилацетатом (всего 50 мл).

Этилацетат отгоняют и сухой остаток экстрагируют 20 мл кипящего бензола, нагревая с обратным холодильником в течение 10 мин. Бензольный раствор гетероауксина фильтруют (примечание 4), переносят в колбу и при слабом вакууме отгоняют бензол; сухой остаток — слегка розоватые или бесцветные блестящие листочки гетероауксина. Вес 0,60 г, что составляет 76% от теоретич., т. пл. $162\text{—}165^\circ$. После перекристаллизации из водного спирта или бензола получают почти бесцветные, но быстро розовеющие на свету кристаллы с т. пл. $166\text{—}167^\circ$ (с разложением).

Кинг [10] в этой стадии указывает выход 27,5% и т. пл. $164\text{—}165^\circ$.

П Р И М Е Ч А Н И Я

1. Конец реакции определяют по отсутствию свободного диазосоединения при пробе с β -нафтолом, что обычно наступает после 40—60-минутного размешивания смеси.

2. Конец реакции определяют отрицательной пробой на фенилгидразон при помощи бихромата калия и серной кислоты (реакция Бюлова) [12].

3. Для декарбоксилирования рекомендуется брать порции 2-карбоксииндолил-3-уксусной кислоты не более 1—1,1 г.

4. В сухом остатке находится нерастворимая в бензоле 2-карбоксииндолил-3-уксусная кислота, которая может быть использована вновь.

Л И Т Е Р А Т У Р А

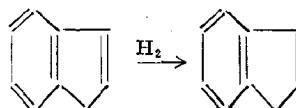
1. R. Majima, T. Hoshino. Ber., 1925, 58, 2042.
2. R. W. Jackson, R. H. Manske. Canad. J. Res., 1935, 13 B, 170.
3. H. R. Snyder, F. J. Pilgrim. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 3770.
4. Франц. пат. 874279; Zbl., 1943, I, 1821; герм. пат. 722809; Zbl., 1943, I, 567.
5. Герм. пат. 679283; Zbl., 1939, II, 3195; ам. пат. 2222344; Ch. A., 1941, 35, 1807.
6. A. Ellinger. Ber., 1904, 37, 1801.
7. С. С. Наметкин, Н. А. Дзбановский. ДАН СССР, 1941, 32, 330.
8. Ам. пат. 2248115; Zbl., 1942, II, 1509.
9. S. Keimatsu, S. Sugawara. J. pharm. soc. Japan, 1928, 48, 101; Zbl., 1928, II, 1881.
10. F. E. King, Ph. L'Esuyer. J. Chem. Soc., 1934, 1901.
11. L. Henry. Bull. Acad. Belg., 1898, [3], 35, 360; Zbl., 1898, II, 22.
12. C. Bülow. Lieb. Ann. 1886, 236, 195.

ГИДРИНДЕН

 C_9H_{10}

М. в. 118,17

В. А. КАЗАНСКИЙ, А. Ф. ПЛАТЭ,
Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА



Гидринден обычно получают гидрированием индена. В большинстве случаев гидрирование проводилось при высокой температуре: в присутствии никеля при 200° и 10—15 атм. [1], с медным катализатором при 300° и 100—150 атм. [2]; при атмосферном давлении над никелем при 200—220° [3, 4, 5]. При атмосферном давлении и комнатной температуре гидрирование проводилось с палладиевым катализатором [6].

В предлагаемом нами способе гидрирование индена проводят при комнатной температуре в автоклаве со скелетным никелевым катализатором в условиях, описанных ранее для гидрирования циклопентадиена в циклопентан [7]. При этом полностью исключается возможность гидрирования ароматического ядра, которое над этим же катализатором гидрируется только при 180—200°.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Во вращающийся автоклав загружают свежеперегнанный инден (т. кип. 56—56°,5 при 7 мм), прибавляют 10% никеля, приготовленного по Ренею [8], создают давление водорода (60—150 атм.) и при комнатной температуре начинают вращать

автоклав. Когда давление понизится до 5—10 атм. (примерно через 30—40 мин.), водород вводят снова, пока не прекратится энергичное его поглощение, после чего вращают автоклав еще 4—5 час., чтобы обеспечить полноту гидрирования. Жидкость сливают с катализатора, сушат прокаленной сернокислой медью и перегоняют над металлическим натрием, лучше всего на колонке эффективностью около 40 теоретических тарелок. Выход составляет 92—95% от теоретич.

СВОЙСТВА

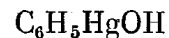
Гидринден — бесцветная жидкость с т. кип. 176,1—176°,2 при 740 мм, d_4^{20} 0,9640; n_D^{20} 1,5383.

Литературные данные [8]: т. кип. 177,5—178°,5 при 760 мм, d^{20} 0,9639, n_D^{20} 1,5383.

ЛИТЕРАТУРА

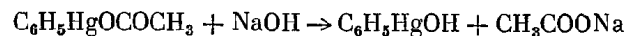
1. J. Braun, G. Kirschbaum. Ber., 1922, 55, 1680.
2. И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн. Журн. прикл. химии, 1939, 12, 572.
3. M. Padoa, U. Fabris. Gazz. chim. ital., 1909, 39, 327.
4. P. Sabatier, M. Murat. Ann. chim., 1915 [9], 4, 266.
5. Е. С. Покровская, Т. Т. Степанцева. ДАН СССР, 1947, 55, 841.
6. J. Braun, Z. Arkuzewski, Z. Köhler. Ber., 1918, 51, 291.
7. В. А. Казанский, Е. М. Терентьева. Синтезы органических соединений, сб. I, изд. АН СССР, 1950, стр. 158. В. А. Казанский, Е. М. Терентьева, Т. Ф. Буланова. Синтезы органических соединений, сб. I, изд. АН СССР, 1950, стр. 161.
8. M. Doss. Constants of the Principal Hydrocarbons. N. Y., 1943, 168.

ГИДРООКИСЬ ФЕНИЛРТУТИ



М. в. 294,72

Г. Г. ПЕТУХОВ



Гидроокись фенилртути можно синтезировать действием едкой щелочи на соединения AgHgX , где X — кислотный остаток. Гидроокись фенилртути получается из хлористой фенилртути и окиси серебра [1] из основного нитрата фенилртути и едкой щелочи [2].

Однако в литературе нет указаний на синтез гидроокисей из соответствующих ацетатов, которые в большинстве случаев являются первичными продуктами меркурирования ароматических соединений [3].

В предлагаемом способе исходным веществом для получения гидроокиси фенилртути является ацетат фенилртути; методика проста и позволяет получать гидроокись с хорошим выходом.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

33,6 г (0,1 г-моля) ацетата фенилртути растворяют в горячем бензоле и при энергичном перемешивании добавляют 0,15 моля 5—10%-ного раствора едкого натра. После 20 мин. перемешивания бензол отгоняют с водяным паром. Из охлажденного раствора выделяется белый осадок гидроокиси фенилртути, который отмывается от щелочи холодной водой, перекристаллизовывается из горячей воды и высушивается в эксикаторе. Выход гидроокиси фенилртути 22—23 г (75—79% от теоретич.). Упариванием фильтрата можно дополнительно получить 1,5—2 г гидроокиси фенилртути.

СВОЙСТВА

Гидроокись фенилртути представляет собой белые кристаллы, т. пл. 200° (с разложением), медленно поглощает из воздуха углекислый газ.

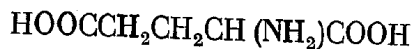
Гидроокись фенилртути плохо растворима в холодной воде: при 0° 0,52 г в 100 мл воды и 0,36 г в 1 н. NaOH [2], хорошо — в горячей воде и спирте.

Аналогичным способом можно синтезировать гидроокиси орто- и пара-толилртути, гидроокись мезитилртути и гидроокись нитрофенилртути.

ЛИТЕРАТУРА

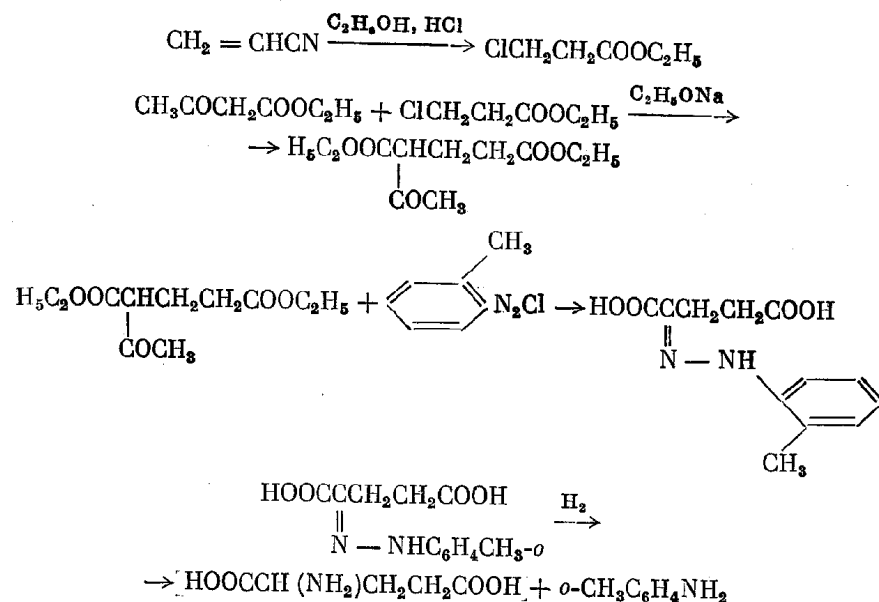
1. Ф. Уитмор. Органические соединения ртути. ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 140.
2. R. Schramm. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1831.
3. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов. Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 3.

(α -аминоглутаровая кислота)


$$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$$

M. B. 147,13

В. В. ФЕОФИЛАКТОВ, Н. К. СЕМЕНОВА



Наиболее простым из описанных в литературе синтезов глутаминовой кислоты является синтез из доступного диэтилового эфира α -ацетоглutarовой кислоты. Однако его нитрование и последующее восстановление [1,2] протекают с низкими выходами и представляют затруднения.

Описываемый нами способ, использующий также диэтиловый эфир α -апетоглutarовой кислоты, позволяет без затруднений осуществить синтез глутаминовой кислоты без особой аппаратуры из доступных исходных материалов и с хорошими выходами по отдельным стадиям.

В круглодонную колбу емкостью 50 мл, помещенную в охлаждающую смесь (лед и соль), вливают 6,4 г (0,12 г-моля) свежеперегнанного акрилонитрила. Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником, через который вставляют доходящую до дна колбы стеклянную трубку и пропускают сухой хлористый водород до привеса 5,2 г, на что требуется 3—4 часа. Затем в колбу вносят 6,6 мл концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19), встряхивают смесь и оставляют стоять. Через 5—10 мин. начинается бурно протекающая реакция гидролиза, сопровождающаяся сильным разогреванием и выделением обильного осадка хлористого аммония. По истечении 30—40 мин. колбу нагревают 20—25 мин. на водяной бане, после чего в нее вносят 7,0 мл абсолютного этилового спирта, и продолжают нагревание еще 30 мин. Охлажденную смесь встряхивают с 15 мл холодной воды, β -хлорпропионовый эфир отделяют, промывают 5%-ным раствором едкого натра и водой, сушат безводным сернокислым натрием, перегоняют на масляной бане и собирают фракцию, кипящую при 162—163°. Вес ее 11,7—12,7 г, или 72—78% от теоретич. [3].

Диэтиловый эфир α -ацетоглutarовой кислоты

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вносят 20 мл абсолютного этилового спирта и 1,85 г (0,08 г-атома) металлического натрия.

К охлажденному алкоголяту добавляют 20,8 г (0,16 г-моля) ацетоуксусного эфира и после размешивания 11 г (0,08 г-моля) этилового эфира β -хлорпропионовой кислоты. Через несколько минут начинается реакция, сопровождаемая сильным разогреванием и выделением осадка поваренной соли; далее смесь нагревают на водяной бане до исчезновения щелочной реакции, спирт отгоняют и к охлажденному остатку приливают 30 мл холодной воды. Маслообразный продукт отделяют, промывают

холодной водой, промывные воды извлекают эфиром, в котором затем растворяют основной продукт, и эфирный раствор сушат безводным сернокислым натрием.

После отгонки эфира маслообразный продукт разгоняют в вакууме и собирают диэтиловый эфир α -ацетоглutarовой кислоты при 163—164° (22 мм); n_D^{19} 1,4420, d_4^{19} 1,0695. Выход 14,7—15,6 г или 80—85% от теоретич. Литературные данные: т. кип. 146—147° при 12 мм [1].

о-Толилгидразон α -кетоглutarовой кислоты

В стакан помещают 6,4 г (0,06 г-моля) *о*-толуидина (примечание 1) и 36 мл воды и добавляют 16 мл концентрированной соляной кислоты. После растворения толуидина вносят 50 г льда, помещают стакан в охлаждающую смесь и при температуре от —2 до —5° добавляют раствор 4,15 г (0,06 г-моля) нитрита натрия в 17 мл воды. Через 10—15 мин. диазотирование заканчивается, и к диазораствору приливают при размешивании и охлаждении раствор 7,2 г едкого натра в 12 мл воды.

К раствору алкоголята, полученному из 1,4 г металлического натрия и 50 мл абсолютного спирта, прибавляют 13,8 г (0,06 г-моля) диэтилового эфира α -ацетоглutarовой кислоты и при охлаждении льдом с солью и быстром перемешивании тонкой струей приливают щелочной раствор диазотата.

Через час размешивание прекращают (примечание 2) и образовавшийся диазоэфир отделяют декантацией от водного слоя. Последний подкисляют соляной кислотой (по конго) и дважды экстрагируют эфиром, эфир отгоняют и остаток (около 0,5 г) присоединяют к диазоэфиру.

Диазоэфир растворяют в 50 мл 20%-ного водноспиртового раствора едкого натра и раствор нагревают на водяной бане с обратным холодильником; при этом на дне колбы выделяются темнооранжевые кристаллы натриевой соли. По истечении 2,5 час. нагревания в колбу добавляют 50 мл воды и отгоняют спирт.

Охлажденный водный щелочной раствор, после извлечения из него эфиром нейтральных примесей, подкисляют разбавленной соляной кислотой. Выпавшие темножелтые кристаллы

о-толилгидразона α -кетоглutarовой кислоты отсасывают, промывают водой и сушат; т. пл. 155—157° (с разложением). Выход 11,4—13,2 г; 76—88% от теоретич. После перекристаллизации из горячей уксусной кислоты или водного 50%-ного спирта, с добавлением угля, получаются желтые игольчатые, собранные в звездочки кристаллы; т. пл. 159—160° (с разложением).

Вещество очень хорошо растворимо в ацетоне, хорошо — в эфире, этилацетате, горячей уксусной кислоте, спирте, плохо — в бензоле; с хромовой смесью дает устойчивую фиолетовую окраску (реакция Бюлова) [4].

***d,l*-Глутаминовая кислота]**

Раствор 10 г (0,04 г-моля) перекристаллизованного *о*-толилгидразона α -кетоглutarовой кислоты в 100 мл 80%-ной уксусной кислоты помещают в длинногорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл. Колбу нагревают на кипящей водяной бане и добавляют малыми порциями по мере растворения 32 г (0,5 г-атома) цинковой пыли, а спустя 20—30 мин. после начала нагревания небольшими порциями добавляют 100 мл воды в течение 1,5—2 час. Восстановление при нагревании на водяной бане длится около 4—6 час. до отрицательной реакции Бюлова. Раствор фильтруют, оставшуюся на фильтре цинковую пыль и фильтр промывают горячей водой, фильтрат разбавляют водой и для удаления *о*-толуидина несколько раз извлекают эфиром. Цинк осаждают сероводородом, осадок сернистого цинка многократно промывают на фильтре горячей водой, а фильтрат и промывные воды, после проверки на полноту осаждения цинка, выпаривают досуха на водяной бане. Остаток — густая светлоромбовидная масса — при размешивании с небольшим количеством абсолютного этилового спирта закристаллизовывается. Кристаллы *d,l*-глутаминовой кислоты отделяют, промывают абсолютным спиртом и сушат. Вес 4,8—5,1 г, выход 81—87% от теоретич. Т. пл. 185—189° с разложением. После перекристаллизации из 70%-ного спирта глутаминовая кислота представляет собой бесцветные ромбические тетраэдры с т. пл. 195—196° (с разложением).

Литературные данные: т. пл. 197° [1]; 198° [5].

1. Применение в качестве диазосоставляющей *o*-толуидина вместо анилина имеет преимущества в выходах арилгидразона и при последующих стадиях.

2. Конец реакции определяют по отсутствию свободного диазосоединения при пробе с β -нафтолом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

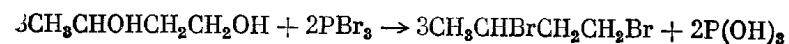
1. H. Mc. Ilwain, G. M. Richardson. Biochem. J., 1939, 33, 44.
2. K. E. Hamlin, W. H. Hartung. J. Biol. Chem., 1942, 145, 349.
3. Англ. пат. 352802; Zbl., 1931, II, 2658.
4. C. Bülow. Lieb. Ann., 1886, 236, 195.
5. L. Wolff. Lieb. Ann., 1890, 260, 119.

1,3-ДИБРОМБУТАН



М. в. 215,94

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА



Н. Я. Демьянов [1] получал 1,3-дибромбутан насыщением 1,3-бутиленгликоля бромистым водородом и последующим нагреванием реакционной массы с бромистоводородной кислотой. Фаргер и Перкин [2] получали вышеуказанный дибромид обработкой 1,3-бутиленгликоля большим избытком трехбромистого фосфора на холоду с последующим нагреванием смеси. В обоих работах выход 1,3-дибромбутана не указан.

Использование для синтеза 1,3-дибромбутана методики, примененной Ноллером и Динсмором [3] для получения изобутилбромиды (действие трехбромистого фосфора при температурах от 0 до -10°) привело к низкому выходу дибромиды (43% от теоретич.).

Пользуясь той же методикой, но применяя более высокую температуру, удалось получать 1,3-дибромбутан с выходом 80—90% от теоретич.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

В двухлитровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, капельной воронкой (см. примечание) и мощной мешалкой с ртутным затвором, помещают 270 г (3 моля) 1,3-бутиленгликоля (т. кип. $204-206^\circ$). При сильном перемешивании к нему приливают 600 г (2,2 моля) трехбромистого фосфора в течение 5 час. при $10-15^\circ$.

По окончании приливания содержимое колбы перемешивают в течение часа при комнатной температуре и оставляют на ночь.

На следующий день реакционную массу нагревают в течение 3 час. на кипящей водяной бане и при охлаждении выливают на мелкоизмельченный лед. Дибромид промывают водой и раствором соды, после чего сушат над хлористым кальцием. После перегонки получают 530—567 г (82—87% от теоретич.) 1,3-дибромбутана с т. кип. 172—174° при 742 мм.

СВОЙСТВА

Т. кип. 1,3-дибромбутана 174,5—175°,5 при 760 мм (после вторичной перегонки), n_D^{20} 1,5092; d_4^{20} 1,7904.

ПРИМЕЧАНИЕ

Вследствие того, что реакционная масса имеет вязкую консистенцию и с трудом перемешивается, необходимо укрепить капельную воронку таким образом, чтобы капли трехбромистого фосфора при падении тотчас подхватывались бы лопастями мешалки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Демьянов. Сборник избранных трудов. М.—Л., изд. АН СССР, 1936, стр. 52.
2. R. G. Faragher, W. H. Perkin jun. J. Chem. Soc., 1914, 105, 1353.
3. Синтезы органических препаратов, сб. II, 1949, изд. иностр. лит-ры, стр. 114.

α , β -ДИБРОМЭТИЛМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР



М. в. 217,91

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, П. В. ТЮПАЕВ



α , β -Дибромэтилметилэфир получался бромированием диметилацетата [1], α -хлорэтилметилового эфира [2] и винилметилового эфира [3].

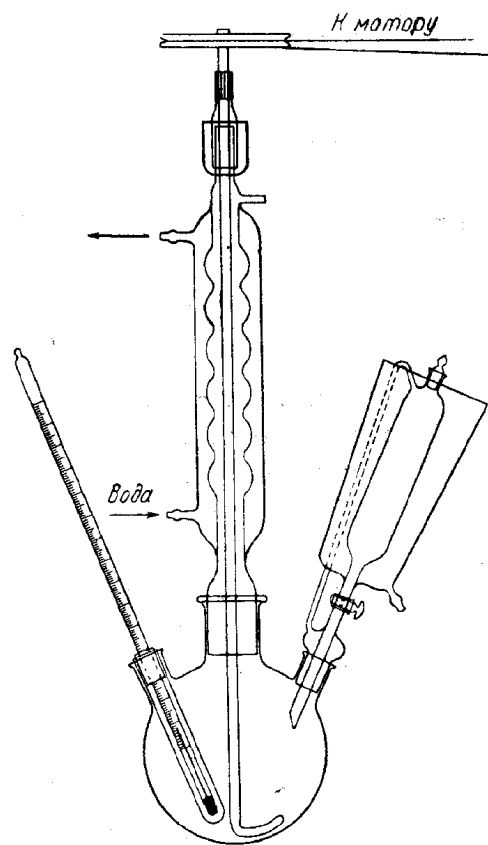
Бромирование ацетата сопровождается многими побочными реакциями и поэтому выход дибромэфира мал. Во всех приведенных способах дибромид с трудом поддается очистке.

Описываемый метод синтеза α , β -дибромэтилметилового эфира осуществляется без применения растворителя и при умеренном охлаждении — путем прибавления сухого винилметилового эфира к сухому брому (примечание 1). Порядок смешения компонентов совершенно исключает побочную реакцию полимеризации винилового эфира и тем самым способствует получению чистого дибромиде с хорошим выходом.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Синтез проводят в трехгорлой колбе емкостью 0,5 л (см. рисунок). К ней присоединяют на шлифах: 1) обратный холодильник, снабженный механической мешалкой с ртутным затвором, 2) капельную воронку с широким косообрезанным концом, притертой пробкой и с краном, имеющим капиллярное отверстие и 3) узкую пробирку для термометра, доходящую почти до дна колбы. Капельная воронка снабжена охлаждающей рубашкой с тубусом для стока воды. Равномерная подача эфира обеспечивается трубкой, соединяющей капельную воронку с колбой. Один конец ее впаян около шейки, а другой —

в полый пробке, посредством которой воронка присоединена к колбе. Для уравнивания давления в системе с атмосферным в верхнюю часть форштосса холодильника впаян газоотводный от-
росток, к которому присоединяют хлоркальциевую трубку (на



рисунке не показана). Для улавливания паров брома к хлоркальциевой трубке присоединена склянка Тищенко, наполненная насыщенным раствором гипосульфита. Колбу погружают в охлаждающую смесь (от -15 до -10°). Пространство между рубашкой и корпусом капельной воронки заполняют толченым льдом. В холодильник пускают охлажденную почти до 0° воду. На дно пробирки наливают немного четыреххлористого углерода и погружают в него шарик термометра.

В колбу вносят 200 г (1,25 г-моля) сухого брома (примечание 2). В охлажденную воронку наливают 73 г (1,26 г-моля) винилметилового эфира (т. кип. $5,0-5,2$ при 745 мм, d_4^{20} 0,7725). Бром охлаждают до -7° и при интенсивном перемешивании и хорошем охлаждении приливают к нему очень осторожно (в начале одну каплю в 1—2 мин.) винилметилового эфира (примечание 3). Температуру реакционной смеси регулируют скоростью подачи эфира, поддерживая ее в пределах от -3 до -5° . Падение каждой капли эфира сопровождается образованием облачка, слабым потрескиванием и повышением температуры смеси на $2-3^\circ$. По мере разбавления брома продуктом реакции скорость подачи эфира соответственно увеличивают.

При введении в реакцию второй половины эфира синтез протекает очень гладко и с меньшим разогреванием смеси, что позволяет увеличить скорость подачи эфира в несколько раз. На бромирование первой половины эфира затрачивают 6 час., второй — 2 часа.

В результате получают 272 г тяжелой, подвижной, прозрачной, светлооранжевой жидкости. Ее подвергают однократной разгонке в вакууме из колбы Фаворского, в аппарате на шлифах и при тщательном охлаждении приемников. Выделяют следующие фракции:

1-я фракция, т. кип. $27-56^\circ$ (10 мм)	16 г
2-я » » » 56° (10 »)	227 »
3-я » » $56-69^\circ$ (10 »)	7 »

Остаток 16 г.

Вторая фракция представляет собой чистый α , β -дибромэтилметилового эфира, выход которого составляет 82,8%.

СВОЙСТВА

α , β -Дибромэтилметилового эфира — тяжелая, бесцветная, прозрачная жидкость с острым запахом. Сильно дымит на воздухе. Обладает слезоточивыми свойствами. Смешивается с обычными органическими растворителями. При смешении с водой легко гидролизует. Вызывает полимеризацию винилалкиловых эфиров. Сохраняется на свету в запаянных ампулах или в стеклянной таре с притертой пробкой, залитой вазелином. Т. кип. 52° при 6 мм, 56° при 10 мм, при атмосферном давлении около 160° (с разложением) d_4^{20} 1,9701, n_D^{20} 1,5300.

Литературные данные: т. кип. $152-157^\circ$ (с разложением) [1]; т. кип. $67-69^\circ$ при 22 мм [2]; т. кип. $56-58^\circ$ при 20 мм, d_4^{20} 1,8700, n_D^{20} 1,5130 [3].

ПРИМЕЧАНИЯ

1. При применении влажного брома или эфира выход дибромидов и его качество резко снижаются.
2. Бром сушат, взбалтывая его с равным объемом концентрированной серной кислоты.

3. Реакция протекает с выделением большого количества тепла. Несколько капель эфира, одновременно прилитых к бром, вызывают местный разогрев смеси и выброс ее из реакционной колбы.

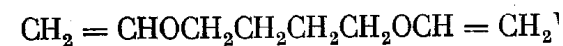
ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Reichert, J. H. Bailey, J. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 1554.
2. J. W. Baker. J. Chem. Soc., 1942, 520.
3. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1943, 13, 1.

29

ДИВИНИЛОВЫЙ ЭФИР 1,4-БУТИЛЕНГЛИКОЛЯ

(1,4-дивиноксибутан)



$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$

М. в. 142,19

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, П. В. ТЮПАЕВ

1. $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + \text{CH} \equiv \text{CH} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$
2. $\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} + \text{CH} \equiv \text{CH} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_4\text{OCH} = \text{CH}_2$

Синтез дивинилового эфира 1,4-бутиленгликоля в литературе не описан. Настоящий синтез осуществлен по общему способу получения простых виниловых эфиров, разработанному А. Е. Фаворским и М. Ф. Шостаковским [1], путем присоединения неразбавленного ацетилен к 1,4-бутиленгликолю под давлением не выше 18 атм.

Метод не сложен по выполнению и дает хороший выход.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В стальной вращающийся автоклав (примечание 1), емкостью 2,5 л, загружают раствор 25 г едкого кали в 500 г 1,4-бутиленгликоля (т. кип. 223—224° при 750 мм, 119—120° при 10 мм, d_4^{20} 1,0169, n_D^{20} 1,4468). Удаляют продуванием ацетиленом находящийся в автоклаве воздух и заполняют автоклав ацетиленом под давлением из баллона. Включив вращающий мотор и обогрев, реакционную смесь осторожно нагревают до 140° и при этой температуре проводят реакцию приблизительно в течение 30 мин. После значительного снижения давления в автоклаве при постоянной температуре опыта, реакционную смесь

П Р И М Е Ч А Н И Я

1. Реакционный прибор не должен содержать медных или серебряных частей, соприкасающихся с ацетиленом.
2. Продолжительность присоединения последних порций ацетилена увеличивается до 1—2 час.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1943, 13, 1.

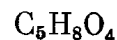
охлаждают до 30—40°, вводят новую порцию ацетилена и продолжают реакцию при 140°. Так производят подачу ацетилена до завершения реакции (примечание 2). Когда поглощение ацетилена прекратится, процесс заканчивают. Автоклав охлаждают до комнатной температуры и разгружают. Полученный продукт реакции (775 г, 95% от теоретич.) промывают 2—3 раза водой, высушивают поташом и подвергают трехкратной перегонке из колбы Фаворского, не допуская сильного перегрева. Выделяют фракцию с т. кип. 73—77° при 25 мм или с т. кип. 165—170° при атмосферном давлении. Выход эфира, кипящего главным образом в пределах одного градуса, 550 г (70% теоретич.). При неполном винилировании в продуктах реакции может находиться непрореагировавший моновиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля (т. кип. 74°,5 при 7 мм, 182° при 755 мм; d_4^{20} 0,9467, n_D^{20} 1,4458, растворим в воде).

С целью очистки от примеси гидроксилсодержащих соединений, выделенный дивиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля трижды промывают водой, тщательно высушивают поташом, обрабатывают на холоду металлическим натрием и перегоняют в отсутствие последнего. Образующуюся иногда при промывке эфира водой эмульсию устраняют добавлением небольшого количества поташа.

СВОЙСТВА

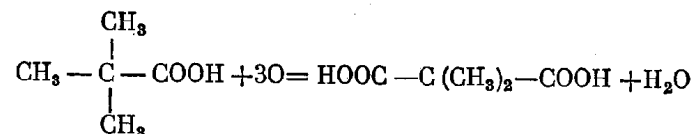
Дивиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля — легкоподвижная, бесцветная, прозрачная жидкость с резким специфическим запахом. Смешивается с обычными органическими растворителями. Плохо растворим в воде. Энергично реагирует с бромом. Мгновенно обесцвечивает раствор перманганата. С концентрированной серной кислотой реагирует со взрывом. Легко гидролизуется слабой серной кислотой с образованием ацетальдегида и исходного гликоля. Под влиянием хлорного железа превращается в твердый, рыхлый, светлый полимер. Выделяется среди других представителей простых виниловых эфиров большой склонностью к термополимеризации. При хранении — устойчив. Т. кип. 75° при 25 мм, 167—168° при 755 мм, d_4^{20} 0,8985, n_D^{20} 1,4398.

ДИМЕТИЛМАЛОНОВАЯ КИСЛОТА



М. в. 132,11

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, Л. В. ПЕТРОВА



Диметилмалоновая кислота получается из динатрмалонового эфира действием на него иодистого метила [1], окислением 2,2-диметилпропандиола-1,3 водным раствором перманганата калия [2], нагреванием диметилацетоуксусного эфира с азотной кислотой [3], окислением триметилуксусной кислоты по Бартлетту [4].

Триизобутилен [5], получающийся из изобутилового спирта, является смесью динеопентилэтилена (α -форма) и 2,2,4,6,6-пентаметил-3-гептена (β -форма). При окислении триизобутилена β -форма дает триметилуксусную кислоту (см. стр. 132 этого сборника), которая при более глубоком окислении переходит в диметилмалоновую кислоту.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В 5-литровую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратным шариковым холодильником и мешалкой с ртутным затвором, помещают 50 г едкого кали, 738 г перманганата калия, 2,5 л воды и прибавляют в течение одного часа 168 г триизобутилена (1 г-моль). При постоянном перемешивании реакционную смесь нагревают на водяной бане при 100° в течение 6 час.; после прекращения нагревания, перемешивание продолжают еще 6 час.

Невошедший в реакцию триизобутилен отгоняют с водяным паром. К раствору после отгонки триизобутилена добавляют 150 мл метилового спирта, и выпавшую двуокись марганца отфильтровывают. Щелочной раствор, содержащий калиевую соль диметилмалоновой кислоты, упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, а затем на холоду в стакане обрабатывают 350 мл 15%-ного раствора серной кислоты. Всю массу переносят в делительную воронку и извлекают диметилмалоновую кислоту эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира получают 25 г кислоты.

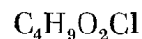
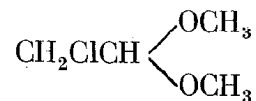
Выход диметилмалоновой кислоты 19% от теоретич., считая на исходный триизобутилен. После трехкратной перекристаллизации из бензола т. пл. 186—188°,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. T. Thorne. J. Chem. Soc., 1881, 39, 543.
2. A. Just. Monatsh., 1896, 17, 82.
3. W. H. Perkin. J. Chem. Soc., 1903, 83, 1233.
4. P. D. Bartlett, G. L. Fraser, R. B. Woodward. J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 495.
5. А. П. Мещеряков, М. И. Батуев, А. Д. Петров. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1950, 282.

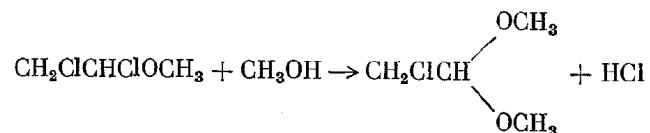
ДИМЕТИЛХЛОРАЦЕТАЛЬ

(1,1-диметокси-2-хлорэтан)



М. в. 124,58

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ



Диметилхлорацеталь впервые был получен при хлорировании паральдегида и последующей обработке продукта хлорирования спиртом [1]. При этом образуется ряд побочных продуктов, сильно снижающих выход диметилхлорацеталля. Последний может быть также синтезирован действием хлора на винилацетат в присутствии метилового спирта [2].

Предлагаемый метод [3] заключается в обработке α , β -дихлорметилового эфира метиловым спиртом. Взаимодействие α , β -дихлорэтилметилового эфира со спиртом протекает весьма энергично с выделением тепла и приводит к образованию диметилхлорацеталля с хорошим выходом (около 90% от теоретич.) (см. примечание).

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В колбу емкостью 100 мл помещают 26 г (0,2 г-моля) α , β -дихлорэтилметилового эфира и прибавляют при перемешивании 9,5 г (0,3 г-моля) метилового спирта. При этом температура реакционной смеси повышается с 18 до 30°. Смесь оставляют на ночь, после чего током сухого воздуха удаляют основную массу хло-

ристого водорода, выделившегося во время реакции. После фракционирования получают 22,4 г диметилхлорацеталля с т. кип. 131—134° при 753 мм. Выход 90% от теоретич.

СВОЙСТВА

Диметилхлорацеталь представляет собой бесцветную подвижную жидкость с легким приятным запахом. Т. кип. 133—134° при 753 мм, n_D^{20} 1,4157, d_4^{20} 1,1080. Весьма устойчив по отношению к воде и воздуху, перегоняется без разложения при атмосферном давлении.

Описанным выше способом получают также следующие хлорацетали:

1. Диэтилхлорацеталь $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Т. кип. 71—72° (35 мм), n_D^{20} 1,4175, d_4^{20} 1,0172. Выход 79,6% от теоретич.

2. Диизопропилхлорацеталь $\text{CH}_2\text{ClCH}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$. Т. кип. 57° (14 мм), n_D^{20} 1,4283, d_4^{20} 0,9869. Выход 70% от теоретич.

3. Дибутилхлорацеталь $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$. Т. кип. 115—115,7 (17 мм), n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,9682. Выход 91% от теоретич.

ПРИМЕЧАНИЕ

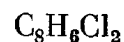
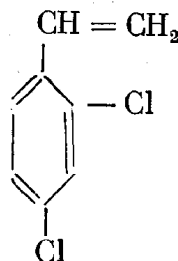
Диметилхлорацеталь может быть получен также при взаимодействии α , β -дихлорэтилметилового эфира с метиловым спиртом в присутствии едкого кали (см. синтез бутилгептилхлорацеталля стр. 20). Оба способа дают примерно равные выходы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франц. пат. 711095; Zbl., 1932, I, 130.
2. E. M. Filaschione. J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 1705.
3. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская. ЖОХ, 1951, 21, 2163.

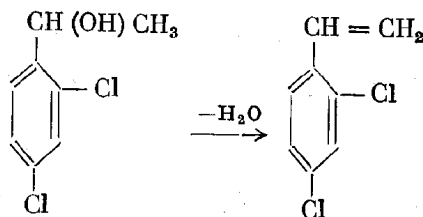
2,4-ДИХЛОРСТИРОЛ

(1-винил-2,4-дихлорбензол)



М. в. 173,05

В. В. КОРШАК, Г. С. КОЛЕСНИКОВ



2,4-Дихлорстирол был получен [1] дегидратацией метил-(2,4-дихлорфенил)карбинола с выходом 33%. Описано также получение 2,4-дихлорстирола декарбоксилированием 2,4-дихлоркоричной кислоты в присутствии сернокислой меди с выходом 20% от теоретич. [2].

В основу предлагаемого метода положена реакция дегидратации метил-(2,4-дихлорфенил)карбинола в присутствии безводного кислого сернокислого калия; таким путем удается получить 2,4-дихлорстирол с выходом 78—88%.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В колбу для перегонки в вакууме, емкостью 300—350 мл, помещают 95,5 г (0,5 г-моля) метил-(2,4-дихлорфенил)карбинола, 3 г плавленного и измельченного кислого сернокислого калия и 1 г гидрохинона. Осторожно нагревают содержимое колбы при

остаточном давлении 90—100 мм на металлической бане или коптящим пламенем горелки. Перегоняющуюся смесь, состоящую из 2,4-дихлорстирола, воды и метил-(2,4-дихлорфенил)карбинола сушат безводным сернокислым натрием в присутствии гидрохинона (около 0,2 г) и подвергают вакуум-перегонке на ректификационной колонке с насадкой из стеклянных бус или отрезков стеклянной трубки. Высота насадки 20—25 см.

В результате фракционирования получают 32—35 г 2,4-дихлорстирола с т. кип. 80—81° при 6 мм и 50—52 г метил-(2,4-дихлорфенил)карбинола (т. кип. 112—118° при 6 мм). Выход 2,4-дихлорстирола составляет 37—40% от теоретич., считая на взятый метил-(2,4-дихлорфенил)карбинол или 78—88% от теоретич., считая на вступивший в реакцию метил-(2,4-дихлорфенил)карбинол. Содержание 2,4-дихлорстирола в полученном продукте составляет 96—98% (см. примечание).

СВОЙСТВА

2,4-Дихлорстирол кипит при 80—81° (6 мм), d_{20}^{20} 1,24. Литературные данные [1]: т. кип. 81° при 6 мм, d_4^{25} 1,243; n_D^{20} 1,5828.

ПРИМЕЧАНИЕ

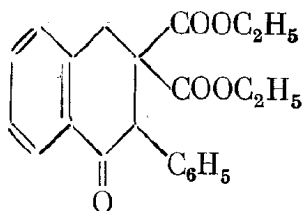
Содержание мономера в продукте реакции определяют по содержанию двойных связей следующим образом.

Навеску 2,4-дихлорстирола (0,1—0,3 г) помещают в коническую колбу емкостью 200—250 мл с притертой пробкой и растворяют в 10 мл хлороформа. Прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора брома в ледяной уксусной кислоте и оставляют смесь стоять в темноте в течение 15 мин. Приливают 10 мл 10%-ного водного раствора иодистого калия и выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата, применяя в качестве индикатора раствор крахмала, который прибавляют в конце титрования.

ЛИТЕРАТУРА

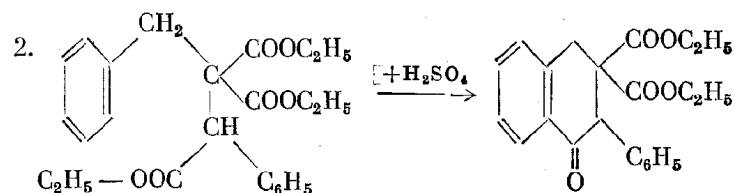
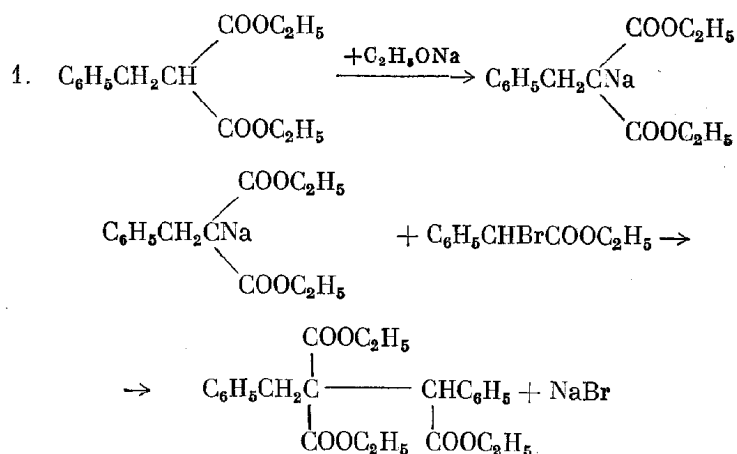
1. C. S. Marvel и др. J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 861.
2. C. Walling, K. B. Wolfstirn. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 852.

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР 2-ФЕНИЛ-1-ТЕТРАЛОН-3,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

C₂₂H₂₂O₅

М. в. 366,39

В. М. РОДИОНОВ, Н. Н. СУВОРОВ, Л. В. ШАГАЛОВ



Триэтиловый эфир α -фенил- β -бензилэтан- α,β,β -трикарбонновой кислоты был получен Кёглем и Беккером [1] взаимодействием натрбензилмалонового эфира с α -бромфенилуксусным

эфиром. Его превращение в диэтиловый эфир 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбонновой кислоты осуществлено авторами впервые [2].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Триэтиловый эфир α -фенил- β -бензилэтан- α,β,β -трикарбонновой кислоты

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и механической мешалкой с ртутным затвором помещают 150 мл абсолютного спирта. При работающей мешалке через обратный холодильник в колбу вносят постепенно 6,75 г металлического натрия, нарезанного мелкими кусочками. После прибавления всего натрия конец обратного холодильника закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой. К еще горячему раствору этилата натрия приливают равномерной струей при интенсивном перемешивании 73,5 г бензилмалонового эфира [3]. Реакционную смесь нагревают до кипения на масляной бане и к ней по каплям прибавляют 75,0 г α -бромфенилуксусного эфира (о получении см. стр. 162 данного сборника). Затем кипячение при механическом перемешивании продолжают еще в течение 15 час. Конец реакции определяют по отсутствию синего окрашивания влажной лакмусовой бумажки при нанесении на нее капли реакционной смеси. Спирт отгоняют, к остатку при охлаждении прибавляют 50 мл воды и 100 мл насыщенного раствора поваренной соли, и смесь перемешивают до полного растворения бромистого натрия. Полученный раствор встряхивают с эфиром и, в случае образования стойкой эмульсии, фильтруют через воронку Бюхнера, лучше через небольшой слой поваренной соли. Эфирный слой отделяют, а водный извлекают два раза эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняют сначала при нормальном, а под конец при уменьшенном давлении. Остаток перегоняют в вакууме (остаточное давление порядка 1—5 мм).

Т. кип. около 200° при 1 мм. Из-за высокой температуры кипения и большой вязкости триэтилового эфира α -фенил-

β -бензилэтан- α,β,β -трикарбоновой кислоты очень трудно избежать перегрева, поэтому его следует собирать в довольно широком температурном интервале.

СВОЙСТВА

Триэтиловый эфир α -фенил- β -бензилэтан- α,β,β -трикарбоновой кислоты представляет собой густую желтоватую жидкость. При стоянии она частично закристалливается. Т. пл. 46—47° (после промывания петролейным эфиром и отжатия на пористой тарелке).

Литературные данные: т. кип. 200° при 1 мм [1]; 232° при 5 мм [4]; т. пл. 48° [4].

2. Диэтиловый эфир 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбоновой кислоты

66 г триэтилового эфира α -фенил- β -бензилэтан- α,β,β -трикарбоновой кислоты обрабатывают отдельными порциями (примечание 1) следующим образом: к 6 г трикарбонового эфира по каплям при перемешивании прибавляют 15 мл 92%-ной серной кислоты, и полученную таким образом смесь оставляют стоять в закрытой посуде в течение 14 дней (примечание 2). Затем при перемешивании объединенный сернокислотный раствор выливают на измельченный лед и выпавший осадок извлекают эфиром (примечание 3). Эфирную вытяжку промывают насыщенным раствором поваренной соли, затем 3 раза 10%-ным раствором соды (примечание 4), снова раствором соли и сушат над безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняют. Кристаллический остаток споласкивают небольшим количеством петролейного эфира и отжимают на пористой глиняной тарелке. Вещество промывают сильно охлажденным спиртом до тех пор, пока промывной спирт не станет бесцветным. Выход 23,4—26,3 г (40—45% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Диэтиловый эфир 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбоновой кислоты — бесцветные иглы, т. пл. 117—118°. Нерастворим в воде, трудно растворяется в холодном спирте и петролейном эфире,

легко — в эфире, бензоле, пиридине. Омыление водно-спиртовой щелочью дает 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбоновую кислоту; т. пл. 142—142°,5. Оксим образуется при нагревании с двукратным по весу количеством солянокислого гидроксил-амин в кипящем пиридине в течение 50 час. Т. пл. оксима 170,5—171°,5 (из смеси бензол—гептан). Семикарбазон и 2,4-динитрофенилгидразон на холоду не получаются.

П Р И М Е Ч А Н И Я

1. Для циклизации не следует брать больше 5—6 г трикарбонового эфира, при увеличении порции выход падает.

2. Сокращение времени циклизации ведет к снижению выхода, хотя после недельного стояния удается получить еще удовлетворительный выход. Увеличение продолжительности реакции сверх 14 дней не увеличивает выхода.

3. Требуется довольно большое количество эфира (1—1,5 л).

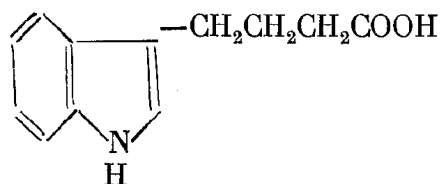
4. Промывание раствором соды необходимо для удаления побочных продуктов кислого характера, мешающих кристаллизации получаемого соединения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Köhl, H. Becker. Lieb. Ann., 1928, 465, 211.
2. В. М. Родионов, Н. Н. Суворов. ДАН СССР, 1949, 69, 189.
3. C. S. Marvel. Organic synth., 1941, 21, 99.
4. R. Stoermer, H. Stroh. Ber., 1935, 68, 2112.

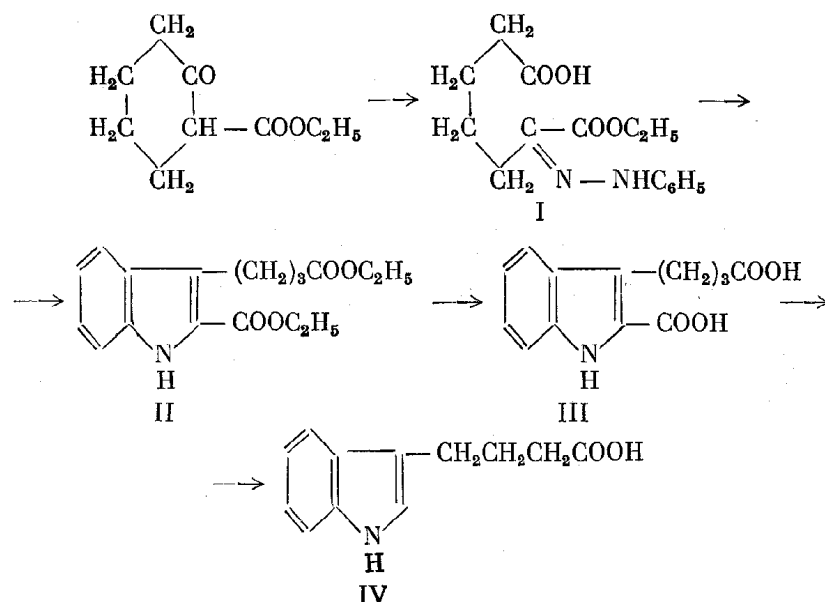
ИНДОЛИЛ-3-МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА

(γ-(индолил-3)-масляная кислота)

 $C_{12}H_{13}O_2N$

М. в. 203,23

В. В. ФЕОФИЛАКТОВ, Н. К. СЕМЕНОВА



При синтезе индолил-3-масляной кислоты (стимулятор роста растений) исходят из индола или из фенилгидразонов соответствующих кетокислот.

С. С. Наметкин с сотрудниками [1] получил из подистого индолилмагния и γ-хлорбутиронитрила γ-(индолил-3)-бутиронитрил с выходом 36% и последующим омылением его — индолилмасляную кислоту с выходом 83,5% от теоретич.

Ф. Н. Степанов синтезировал индолилмасляную кислоту из подистого индолилмагния и γ-бутиролактона [2].

По патентным данным [3] из триэтилового эфира α-оксалил-адипиновой кислоты и фенилгидразина образуется фенилгидразон диэтилового эфира α-кето-β-карбэтоксипимелиновой кислоты, замыкаемый в эфир γ-(2,3-дикарбэтоксипимелинил-3)-масляной кислоты, гидролиз и дикарбоксилирование которого дает γ-(индолил-3)-масляную кислоту.

Н. Суворов и В. Антонов [4] исходят из фенилгидразина и δ-карбэтоксивалеральдегида, получаемого из адипиновой кислоты через моноэтиловый эфир адипиновой кислоты и δ-карбэтоксивалерилхлорид [4, 5]; общий выход — 35% (считая на δ-карбэтоксивалеральдегид).

Джексон и Мэнске [6] осуществили четырехстадийный синтез индолилмасляной кислоты из 2-карбэтоксикиклогексанона и диазобензола: фенилгидразон моноэтилового эфира α-кетопимелиновой кислоты (I) (примечание 1), эфир γ-(2-карбэтоксипимелинил-3)-масляной кислоты (II), γ-(2-карбоксииндолил-3)-масляная кислота (III) и γ-(индолил-3)-масляная кислота (IV). Опубликованный в 1950 г. В. Полячковой и Н. Поровской способ получения индолилмасляной кислоты [6а] воспроизводит в основном также схему Джексона и Мэнске (азосочетание в щелочной среде и т. д.) и улучшает выход в стадии декарбоксилирования до 67%.

Предлагаемый способ [7] существенно отличается от способа Джексона и Мэнске тем, что реакция азосочетания 2-карбэтоксикиклогексанона с диазобензолом проводится при кислой или нейтральной реакции среды. В этих условиях единственным продуктом сочетания является α-форма фенилгидразона моноэтилового эфира α-кетопимелиновой кислоты (I), т. пл. 89,5—90° (впервые получен с выходом 97—98% В. В. Феофилактовым и А. Ивановым [8]). Этот способ отличается хорошими выходами во всех стадиях, прост и не требует очистки промежуточных продуктов (примечания 1 и 2).

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Фенилгидразон моноэтилового эфира α-кетопимелиновой кислоты (I) (α-форма)

К находящемуся в толстостенном стакане диазораствору, полученному из 10,4 г (0,08 г-моля) солянокислого анилина, 40 мл

воды, 8,8 мл концентрированной соляной кислоты и 5,6 г нитрита натрия (0,08 г-моля) приливают 13,6 г (0,08 г-моля) 2-карбэтоксикиклогексанона (т. кип. 104—106° при 9 мм; $n_D^{17,5}$ 1,4705; $d_4^{17,3}$ 1,0740), приготовленного из циклогексанона и этилового эфира щавелевой кислоты [9].

При энергичном перемешивании механической мешалкой (образование эмульсии) и наружном охлаждении стакана льдом приливают по каплям вначале быстро, а к концу медленно 10%-ный водный раствор едкого натра (примечание 2). Выделяющиеся желтоватые хлопья начинают постепенно кристаллизоваться и водная жидкость становится прозрачной и обесцвечивается. По внесении 43,0 мл раствора едкого натра в течение 1,5—2 час. образование мути в месте падения капель щелочи прекращается, что и является указанием на конец реакции азосочетания (примечание 3). Кристаллический продукт светло-желтого цвета отсасывают, промывают водой на воронке Бюхнера и сушат. Выход 22—23 г, т. е. 97—98% от теоретич. Т. пл. 83—85°, после перекристаллизации из спирта т. пл. 89,5—90°.

Этиловый эфир γ -(2-карбэтоксииндолил-3)-масляной кислоты (II)

20 г неперекристаллизованного фенилгидразона моноэтилового эфира α -кетопимелиновой кислоты нагревают в колбе с обратным холодильником на водяной бане с 140 мл спиртового раствора серной кислоты (1 объем серной кислоты на 15 объемов абсолютного этилового спирта) в течение 16—20 час. (примечание 4). По охлаждении содержимое колбы выливают в смесь воды со льдом; выделяющееся масло вскоре закристаллизовывается; кристаллы отсасывают, промывают водой и высушивают в эксикаторе. Выход сырого продукта (II) 18—19,6 г, т. е. 90—95% от теоретич., т. пл. 69—71°, после однократной перекристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 72—74°. По литературным данным, температура плавления очищенного вакуум-дистилляцией и кристаллизацией эфира 76° [6].

γ -(2-Карбоксииндолил-3)-масляная кислота (III)

15,1 г (0,05 г-моля) неперекристаллизованного эфира (II) встряхивают в течение нескольких минут с раствором 6,0 г NaOH (0,15 г-моля) в 60 мл 98%-ного спирта; при этом эфир пере-

ходит в раствор и одновременно выпадает осадок соли. Содержимое колбы превращается в сплошную массу буроватого оттенка. После суточного стояния при комнатной температуре осадок отсасывают, промывают малыми количествами спирта (до обесцвечивания осадка), растворяют в воде, раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой и оставляют на полчаса. Осадок дикарбоновой кислоты (III) отсасывают, промывают холодной водой и высушивают. Выход 10,0—11,3 г, т. е. до 93% от теоретич. Т. пл. 198—200° (с разложением). Если исходить из перекристаллизованного эфира (II), то получается почти бесцветная дикарбоновая кислота с выходом до 98%.

После перекристаллизации из кипящей воды (растворимость 1 г в 195 мл кипящей воды) дикарбоновая кислота (III) получается в виде бесцветных блестящих мелких игл, плавящихся при 200—201° (с разложением). По литературным данным т. пл. 193—194° [6].

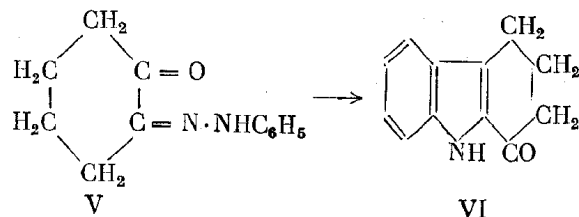
γ -(Индолил-3)-масляная кислота (IV)

9,88 г (0,04 г-моля) γ -(2-карбоксииндолил-3)-масляной кислоты (III), смешанной с небольшим количеством медного порошка, помещают в колбочку, соединенную с вакуумнасосом. После достижения остаточного давления в системе 15—20 мм колбочка нагревается на металлической бане при 200—220° до тех пор, пока после некоторого повышения давления в системе манометр вновь не будет показывать первоначального остаточного давления (15—20 мм), что обычно наступает после 1,5—2-часового нагревания.

К охлажденному до 70—80° продукту реакции добавляют 35 мл 5%-ного водного раствора едкого натра, раствор соли фильтруют, охлаждают, дважды извлекают эфиром и, по удалении следов эфира при подогревании и продувании воздухом, подкисляют концентрированной соляной кислотой по реакции на конго. Выделившиеся кристаллы γ -(индолил-3)-масляной кислоты отсасывают и после высушивания получают 7,72 г, что составляет 95% от теоретич.; т. п. 113—116°. После перекристаллизации из воды с добавлением угля γ -(индолил-3)-масляная кислота получается в виде бесцветных игл с т. пл. 124°.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. В способе Джексона и Мэнске азосочетание проводится в щелочной среде, что ведет к образованию другой стереоизомерной — β -формы фенилгидразона (I), т.пл. 142—143° (выход 80—81% от теоретич.). Ему сопутствует трудно отделяемый монофенилгидразон циклогександиона-1,2 (V), вследствие чего конечный продукт реакции замыкания индольного кольца всегда загрязнен тетрагидрокарбазолоном (VI).



2. Прибавление щелочи ведут достаточно быстро, однако не настолько, чтобы появлялась стойкая оранжевая окраска вследствие образования фенилгидразона циклогександиона-1,2.

3. В этот момент реакции водная жидкость обладает нейтральной или слабощелочной реакцией на лакмус; реакция с β -нафтолом на свободное диазосоединение отрицательная или едва заметна. Дальнейшее внесение щелочи превращает светложелтый кристаллический продукт в вязкую массу.

4. Нагревание прекращается после отрицательной пробы на присутствие фенилгидразона по Бюлову [10].

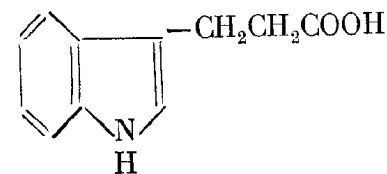
ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Наметкин, Н. А. Дзбановский, А. Т. Руднева. ДАН СССР, 1941, **32**, 333.
2. Ф. Н. Степанов. Авт. свид. СССР 66681; Ch. A., 1947, **41**, 2087.
3. Ам. пат. 2248155; Zbl., 1942, II, 1509.
4. Н. Суворов, В. Антонов. Авт. свид. СССР 77928 (1949).
5. G. B. Brown, M. D. Armstrong и др. J. Org. Chem., 1947, **12**, 163; Ch. A., 1947, **41**, 2726.
6. R. W. Jackson, R. H. Manske. J. Am. Chem. Soc., 1930, **52**, 5029.
- 6a. W. Polaczkowa, N. Porowska. Biuletyn Glownego Inst. Chem. Przemyslowej, 1950, **6**, 340.
7. В. В. Феофилакт. Авт. свид. СССР 68316 (1947); Ch. A., 1949, **43**, 5424.
8. В. В. Феофилакт, А. А. Иванов. ЖОХ, 1943, **13**, 457.
9. A. Kotz, A. Michels. Lieb. Ann., 1906, **350**, 210; H. R. Snyder, L. A. Brooks, S. H. Shapiro. Синтезы органических препаратов, сб. II, М., Изд. иностр. лит-ры, 1949, стр. 410.
10. C. Bülow. Lieb. Ann., 1886, **236**, 195.

35

ИНДОЛИЛ-3-ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА

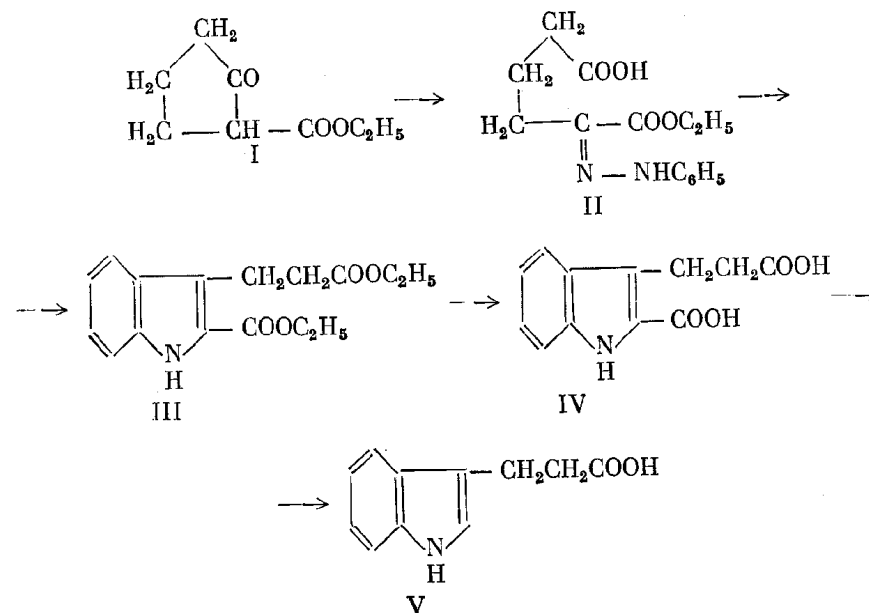
(β -(индолил-3)-пропионовая кислота)



$C_{11}H_{11}O_2N$

М. в. 189,24

В. В. ФЕОФИЛАКТОВ



Индолил-3-пропионовая кислота, применяющаяся, как и гетероауксин, в качестве стимулятора роста растений, получается из фенилгидразона по реакции Э. Фишера. Фенилгидразоны такого типа были синтезированы: из γ -цианпропилацетоуксусного эфира азосочетанием с диазобензолом (фенилгидразон

δ -циан- α -кетовалериановой кислоты [1]), из ω, ω -диэтоксипропилмалонового эфира [2] или γ -формилмасляной кислоты и фенилгидразина [3].

Кальб [4] применил реакцию азосочетания 2-карбэтоксиклопентанона (I) с ароматическими диазосоединениями и получил арилгидразоны α -кетoadипиновой кислоты и соответствующие индолные производные. Эта реакция была исследована также другими авторами [5, 6, 7].

Применение сравнительно доступного 2-карбэтоксиклопентанона и анилина имеет несомненные преимущества, однако выходы по отдельным стадиям не высоки.

Предлагаемый метод [8] в основном воспроизводит схему Кальба, однако в сравнительно простых условиях азосочетания дает фенилгидразон моноэтилового эфира α -кетoadипиновой кислоты (II) с выходом до 96% (Кальб 72,8%), эфир β -(2-карбэтоксиндолил-3)-пропионовой кислоты (III), с почти количественным выходом (Кальб 63,4%, Мэнске и Робинсон [5] 74,4%) и с количественным же выходом соответствующую дикарбоновую кислоту (IV). При декарбоксилировании последней получается индолилпропионовая кислота (V) с выходом до 60% и выше.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

Фенилгидразон моноэтилового эфира α -кетoadипиновой кислоты (II)

К раствору этилата натрия, полученному из 1,15 г натрия (0,05 г-атома) в 50 мл абсолютного спирта, охлажденному до комнатной температуры, прибавляют 7,8 г (0,05 г-моля) 2-карбэтоксиклопентанона (I) (примечание 1). Смесь выдерживают полчаса при комнатной температуре, натриевое производное частично выпадает в осадок (раствор А).

Раствор хлористого фенилдиазония получают обычным способом из 6,45 г солянокислого анилина (0,05 г-моля), 30 мл воды, 5,6 мл концентрированной соляной кислоты и 3,45 г нитрита натрия (0,05 г-моля) в 9 мл воды (раствор Б).

В толстостенном стакане, погруженном в охлаждаемую льдом воду и снабженном механической мешалкой, растворяют

10 г кристаллического ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в 18 мл воды (раствор В).

К охлажденному раствору (В) по каплям прибавляют охлажденные растворы (А) и (Б). Сейчас же появляется желтое окрашивание, и вскоре выделяются красновато-бурые маслянистые капли. Перемешивание длится 3,5 часа, после этого маслянистый продукт — азоэфир — отделяют от водного слоя делительной воронкой, водный слой извлекают 2—3 раза эфиром, эфирный раствор присоединяют к главному продукту реакции, если нужно, фильтруют и предоставляют эфиру свободно испаряться. Остаток постепенно закристаллизовывается в массу коричневатых или бледнооранжевых кристаллов фенилгидразона моноэтилового эфира α -кетoadипиновой кислоты (II) с т. пл. 114—115°. Выход 13,4 г, что составляет 96% от теоретич. (примечание 2).

После перекристаллизации из водного спирта получают прозрачные светложелтые призматические кристаллы с т. пл. 117—118°. По литературным данным т. пл. 120° [4, 7].

Этиловый эфир β -(2-карбэтоксиндолил-3)-пропионовой кислоты (III)

12 г фенилгидразона (перекристаллизованного, с т. пл. 117—118°) кипятят с обратным холодильником 12 час. с 70 мл спиртового раствора серной кислоты (6,6 мл концентрированной серной кислоты и 100 мл абсолютного спирта) (примечание 3). Реакционную жидкость выливают в смесь воды со льдом; продукт реакции быстро затвердевает. Его отсасывают, промывают водой и высушивают. Выход эфира (III) 12 г (96% от теоретич.). После перекристаллизации из 50%-ного спирта (с добавлением угля) т. пл. 95°.

β -(2-Карбоксиндолил-3)-пропионовая кислота (IV)

Навеску эфира (III) вносят в 10%-ный раствор едкого натра в 96%-ном спирте (2,5 г-моля NaOH на г-моль эфира) и оставляют стоять на сутки при комнатной температуре. Полученную реакционную массу переводят в раствор добавлением воды и подкислением соляной кислотой осаждают β -(2-карбоксиндо-

лил-3)-пропионовую кислоту (IV) с количественным выходом в виде аморфного бесцветного порошка, плавящегося при 194—195° в соответствии с литературными данными [4, 5].

β-(Индолил-3)-пропионовая кислота (V)

Около 1 г β-(2-карбоксииндолил-3)-пропионовой кислоты нагревают в широкой пробирке, погруженной в масляную баню (температура бани 225—230°); по прекращении выделения углекислого газа продолжают нагревание еще полчаса (всего около 1,5 часа). Еще теплое содержимое пробирки многократно экстрагируют горячей водой с добавлением угля. При охлаждении водных растворов β-(индолил-3)-пропионовая кислота выпадает в форме бесцветных пластинчатых кристаллов. Т. пл. 134°, в соответствии с литературными данными [3, 4]. Выход около 60% от теоретич.

П Р И М Е Ч А Н И Я

1. 2-Карбэтоксиклопентанон может быть получен из диэтилового эфира адипиновой кислоты по методу Буво [9] или Риссельберге [10].
2. Следующий способ проведения азосочетания более прост, но дает несколько пониженные выходы.

К раствору фенилдиазония, приготовленному из 6,45 г (0,05 г-моля) солянокислого анилина (в 30 мл воды), 5,6 мл концентрированной соляной кислоты и 3,45 г (0,05 г-моля) нитрита натрия (в 9 мл воды), находящегося в охлажденном льдом и снабженном механической мешалкой стакане, добавляют 7,8 г (0,05 г-моля) 2-карбэтоксиклопентанона и при энергичном перемешивании из капельной воронки небольшими порциями вносят раствор 3 г едкого натра (0,075 г-моля) в 30 мл воды. Реакционная жидкость окрашивается в желтоватый и далее буровато-красный цвет, и на дно стакана оседает буровато-красный жидкий продукт реакции. По истечении трех часов перемешивания реакционная жидкость нейтральна на лакмус и не дает с β-нафтолом положительной реакции на свободное диазосоединение. Маслянистый продукт реакции отделяют делительной воронкой, промывают один раз водой; при стоянии он постепенно превращается в кристаллическую массу оранжево-бурой окраски. Выход 11,7 г, т. е. 85% от теоретич. После трехкратной перекристаллизации из 50%-ного спирта с добавлением угля получают желтоватые блестящие игольчатые кристаллы, т. пл. 119—120°.

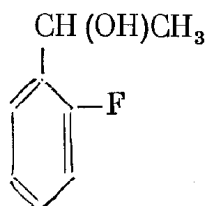
Если реакция проводится при недостаточном охлаждении и вообще при условиях, в которых может быть омыление карбэтоксильной группы, то продукт реакции интенсивно окрашен в оранжевый цвет вследствие

образования некоторых количеств монофенилгидразона циклопентандиона [11, 12] (оранжевые кристаллы, плавящиеся при 201°).

3. Конец реакции определяют отрицательной пробой на фенилгидразон при помощи бихромата калия и серной кислоты (реакция Бюлова) [13].

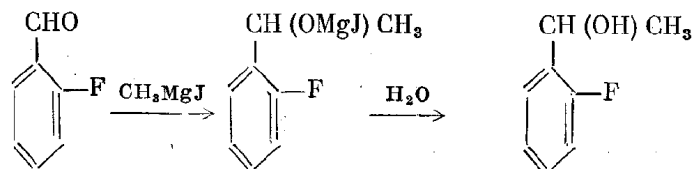
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Keimatsu, S. Sugawara. J. Pharm. Soc. Japan. 1928, 48, 101; Zbl., 1928, II, 1882.
2. W. Davis, G. Atkins, P. Hudson. Ann. of Botany, 1937 1, 329; Zbl., 1937, II, 2379.
3. A. Ellinger. Ber., 1905, 38, 2884.
4. L. Kalb, F. Schweizer, G. Schimpf. Ber., 1926, 59, 1858.
5. R. Manske, R. Robinson. J. Chem. Soc., 1927, 240.
6. C. P. Berg, W. C. Rose, C. S. Marvel. J. Biol. Chem., 1929, 85, 219.
7. R. Linstead, A. Wang. J. Chem. Soc., 1937, 807.
8. В. В. Феофилактов. ЖОХ, 1947, 17, 993.
9. L. Bouveault. Bull. soc. chim., 1899, [3], 21, 1019.
10. M. van Rysselberge. Bull. Acad. Belg. 1926, [5] 12, 171; Zbl., 1926, II, 1846; P. S. Pinkney. Синтезы органических препаратов, сб. II, М.—Л., изд. иностр. лит-ры, 1949, стр. 297.
11. W. Dieckmann. Lieb. Ann., 1901, 317, 27; Ber., 1900, 33, 579.
12. F. Lions. J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 1933, 66 516; Zbl., 1934, I, 1649.
13. C. Bülow. Lieb. Ann., 1886, 236, 195.

МЕТИЛ-(*о*-ФТОРФЕНИЛ)КАРБИНОЛ C_8H_9OF

М. в. 140,15

В. В. КОРШАК, Г. С. КОЛЕСНИКОВ



В литературе описано получение метил-(*о*-фторфенил)-карбинола действием бромистого метилмагния на *о*-фторбензальдегид [1]. В основу предлагаемого метода положена реакция между *о*-фторбензальдегидом и иодистым метилмагнием. Преимуществом предлагаемого метода является доступность иодистого метила и простота обращения с ним по сравнению с бромистым метилом, кипящим при 4°,5. Выход карбинола в случае применения иодистого метила достигает 78—83%.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую колбу емкостью 750 мл, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 12,2 г (0,5 г-атома) магния в виде стружки и 250 мл абсолютного эфира. При перемешивании приливают 78 г (0,55 г-моля) иодистого метила с такой скоростью, чтобы содержимое колбы энергично кипело, но в то же время холодильник успевал полностью конденсировать пары эфира.

После того как весь иодистый метил прибавлен, содержимое колбы нагревают горячей водой или паром при перемешивании до полного или почти полного растворения магния, на что требуется 30—60 мин. Охлаждают содержимое колбы и при охлаждении и перемешивании приливают 62 г (0,5 г-моля) *о*-фторбензальдегида. Затем перемешивают содержимое колбы 30—40 мин., после чего осторожно, при охлаждении и перемешивании, приливают 200 мл 25—30%-ного водного раствора хлористого аммония. Эфирный слой отделяют, а водный слой экстрагируют 2—3 порциями эфира или бензола по 50 мл каждая. Эфирный слой и экстракты соединяют, сушат безводным сернокислым натрием, фильтруют и отгоняют растворитель. Остаток подвергают перегонке под уменьшенным давлением и собирают фракцию с т. кип. 119—120° при 48 мм. Выход метил-(*о*-фторфенил)карбинола составляет 55—58 г (78—83% от теоретич.).

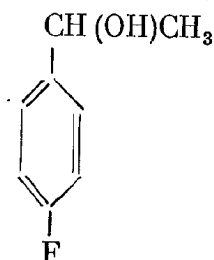
СВОЙСТВА

Т. кип. метил-(*о*-фторфенил)карбинола 119—120° при 48 мм, d_4^{20} 1,122. Литературные данные: т. кип. 117—118° при 45 мм, d_4^{20} 1,123, n_D^{20} 1,5031 [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Brooks. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1295.

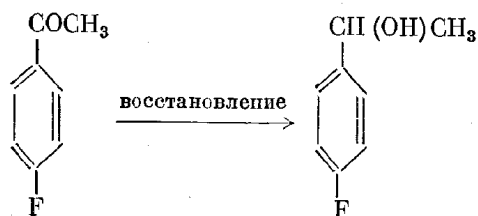
МЕТИЛ-(*n*-ФТОРФЕНИЛ)КАРБИНОЛ



C_8H_9OF

М. в. 140,15

Г. С. КОЛЕСНИКОВ



Метил-(*n*-фторфенил)карбинол может быть получен восстановлением *n*-фторацетофенона водородом при повышенном давлении в присутствии катализатора или раствором изопропилата алюминия в изопропиловом спирте [1]. Однако в литературе нет указаний на выходы, получающиеся при восстановлении изопропилатом алюминия. Метил-(*n*-фторфенил)карбинол может быть получен также взаимодействием *n*-фторбензальдегида с бромистым метилмагнием [2]. В основу предлагаемого синтеза положено восстановление *n*-фторацетофенона раствором изопропилата алюминия в изопропиловом спирте, так как этот метод не требует применения повышенных давлений или применения магнийорганических соединений и дает хорошие выходы.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Получение изопропилата алюминия

В колбу, емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, верхний конец которого соединен с хлоркальциевой трубкой, помещают 300 мл абсолютного изопропилового спирта. Абсолю-

тирование изопропилового спирта проводят окисью кальция или металлическим кальцием; применение металлического кальция дает лучшие результаты. Перед тем, как ввести в реакцию изопропиловый спирт, его перегоняют над металлическим кальцием или окисью кальция, собирая в приемник, защищенный от влаги воздуха. В изопропиловый спирт вносят около 0,5 г сулемы и амальгамированный алюминий. Амальгамирование алюминия проводят следующим образом.

30 г алюминия в виде стружек или проволоки заливают 3—5%-ным водным раствором едкого натра или едкого кали и оставляют стоять до начала бурного выделения водорода. Через 2—3 мин. после этого сливают раствор щелочи и промывают алюминий 3—4 раза водой. Затем заливают алюминий 3—5%-ной соляной кислотой (около 200 мл), в которой растворено 0,5—1,0 г сулемы или окиси ртути, и оставляют стоять в течение 3—4 мин., после чего кислоту сливают и алюминий промывают 4—5 раз дистиллированной водой, 2—3 раза небольшими порциями этилового спирта, сухим эфиром, абсолютным изопропиловым спиртом и сразу переносят колбу с изопропиловым спиртом и сулемой. Соединяют колбу с обратным холодильником, энергично встряхивают 1—2 мин. и нагревают на водяной бане до кипения. К кипящей смеси приливают через обратный холодильник 3—4 мл сухого четыреххлористого углерода. Кипятят несколько минут и убирают водяную баню, так как реакция идет с выделением тепла и иногда ее приходится умерять охлаждением реакционной смеси. Если реакция не началась (о начале реакции можно судить по кипению реакционной смеси после прекращения нагревания и по выделению водорода), то содержимое колбы вновь нагревают до кипения, вносят через обратный холодильник 2—3 кристаллика иода и кипятят несколько минут, после чего нагревание прекращают. После того как энергичная реакция между алюминием и изопропиловым спиртом закончится, содержимое колбы кипятят на водяной бане до полного или почти полного исчезновения металлического алюминия. Полученный раствор изопропилата алюминия применяется для восстановления *n*-фторацетофенона без какой-либо очистки.

К раствору изопропилата алюминия прибавляют 300 мл абсолютного изопропилового спирта и 138 г (1 г-моль) *n*-фторацетофенона, соединяют колбу с дефлегматором высотой 40—50 см и с холодильником. Содержимое колбы медленно нагревают до начала перегонки и нагревание ведут таким образом, чтобы в минуту отгонялось 3—5 капель дистиллата. Через 3—4 часа скорость перегонки увеличивают и отгоняют на водяной бане изопропиловый спирт. Остаток в колбе охлаждают и обрабатывают разбавленной соляной кислотой (1 : 2). Содержимое колбы переносят в делительную воронку и экстрагируют три раза порциями бензола по 100 мл. Бензольные экстракты соединяют вместе, сушат безводным сернокислым натрием, фильтруют и отгоняют бензол. Остаток перегоняют под уменьшенным давлением и собирают фракцию с т. кип. 90—94° при 9—10 мм. Выход метил-(*n*-фторфенил)карбинола 105—110 г, 75—79% от теоретич. (см. примечание).

Литературные данные: т. кип. 90°,5 при 10 мм [1], 122—123° при 45 мм [2]. Т. пл. 9°,3, d_4^{25} 1,1108, n_D^{25} 1,4980 [1].

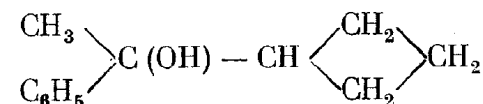
ПРИМЕЧАНИЕ

Полученный метил-(*n*-фторфенил)карбинол может применяться для синтеза, например, *n*-фторстирола, без дополнительной очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. W. Repoll. J. Am. Chem. Soc., 1946, **68**, 1159.
2. L. A. Brooks. J. Am. Chem. Soc., 1944, **66**, 1295.

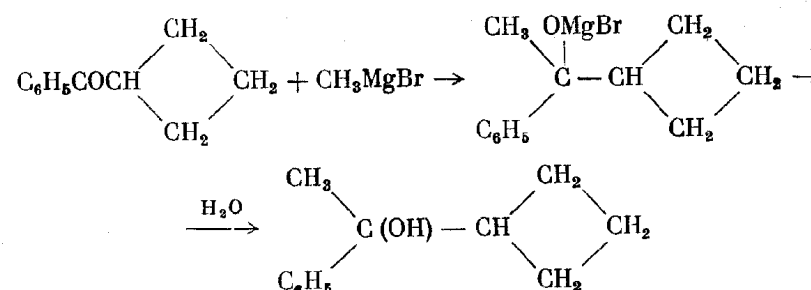
МЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОБУТИЛКАРБИНОЛ



$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$

М. в. 176,25

Г. А. ФАВОРСКАЯ, И. П. ЯКОВЛЕВ



Метилфенилциклобутилкарбинол получен авторами впервые.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Раствор 20 г бромистого метила в 200 мл абсолютного эфира при хорошем охлаждении и перемешивании приливают по каплям к 9,2 г магния, покрытого эфиром, в колбе емкостью 750 мл. Остальные 20 г бромистого метила пропускают через раствор магниорганического соединения в виде газа. К образовавшемуся бромистому метилмагнию по каплям приливают раствор 60 г фенилциклобутилкетона в 100 мл эфира. После приливания всего кетона реакционная смесь перемешивается при комнатной температуре 2,5—3 часа. Продукт реакции разлагают кусочками льда, декантируют эфирный слой, подкисляют остаток разбавленной (1 : 4) соляной кислотой и извлекают эфиром. Эфирную вытяжку промывают раствором соды, соединяют с отделенным эфирным слоем, сушат сульфатом натрия,

отгоняют эфир и остаток перегоняют при 100—104° (1 мм). Выход метилфенилциклобутилкарбинола 59 г (90% от теоретич.).

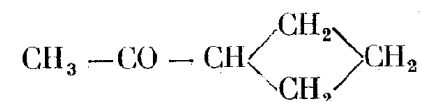
СВОЙСТВА

Метилфенилциклобутилкарбинол — бесцветная жидкость. Т. кип. 100,5—104° при 1 мм; n_D^{20} 1,5358; d_4^{20} 1,0316.

Применяя те же молярные соотношения реагирующих веществ, как и при синтезе метилфенилциклобутилкарбинола, можно синтезировать с хорошим выходом этилфенилциклобутилкарбинол (выход 93,5% от теоретич., т. кип. 127—128° при 10 мм; n_D^{21} 1,5302; d_4^{21} 1,0085) и изопропилфенилциклобутилкарбинол (выход 89% от теоретич., т. кип. 131—133° при 11 мм, n_D^{20} 1,5325; d_4^{20} 1,0129).

39

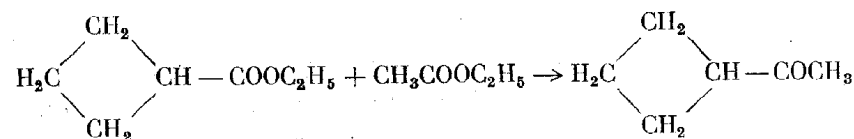
МЕТИЛЦИКЛОБУТИЛКЕТОН



$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$

М. в. 98,14

Т. А. ФАВОРСКАЯ, И. П. ЯКОВЛЕВ



Метилциклобутилкетон был получен впервые Кольманом и Перкиным [1] пиролизом кальциевой соли циклобутанкарбоновой кислоты с плохим выходом. Перкин и Синклер [2] получали его из хлорангидрида циклобутанкарбоновой кислоты и цинкдиметила с выходом 80%, считая на хлорангидрид. Н. Д. Зелинский и И. Ф. Гутт [3] и Н. М. Кижнер [4] синтезировали его из амида циклобутанкарбоновой кислоты и иодистого метилмагния. Б. А. Казанским [5], Вибо с сотрудниками [6] и другими метилциклобутилкетон был получен каталитической кетонизацией смеси циклобутанкарбоновой и уксусной кислот с 60%-ным выходом.

В данной методике метилциклобутилкетон получается из этиловых эфиров циклобутанкарбоновой и уксусной кислот.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

К 60 г хромового ангидрида прибавляют 36,5 мл 25%-ного раствора аммиака и затем разбавляют раствор водой до объема 300 мл. Полученный раствор приливают к раствору 110 г азотнокислого марганца в 300 мл воды, после чего добавляют еще 36,5 мл 25%-ного раствора аммиака. Образующийся коричневый

осадок отфильтровывают, хорошо промывают водой и сушат в термостате при 110°, а затем разлагают нагреванием в фарфоровой чашке при постоянном помешивании. Процесс разложения сопровождается сильным разогреванием.

Полученный таким образом катализатор представляет собой темнокоричневый легкоподвижный порошок.

Смесь одной части этилового эфира циклобутанкарбоновой кислоты и трех частей уксусноэтилового эфира пропускают в обычной каталитической установке над 40 г хромомарганцевого катализатора, нанесенного на стеклянную вату, со скоростью 10—12 мл в час. при 440°. После перегонки с небольшим дефлегматором выход метилциклобутилкетона 63% от теоретич. В катализате имеется также незначительное количество дициклобутилкетона. Избыточный уксусноэтиловый эфир частично превращается в ацетон (40%), частично возвращается обратно (55%) и после перегонки может быть использован для последующих опытов.

СВОЙСТВА

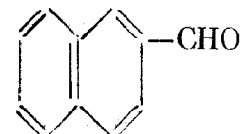
Метилциклобутилкетон — подвижная желтоватого цвета жидкость со своеобразным запахом. Т. кип. 137—139° при 754 мм, 36° при 11 мм; n_D^{10} 1,4339; d_4^{10} 0,9093.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Colman, W. H. Perkin. J. Chem. Soc., 1887, 51, 229.
2. W. H. Perkin, W. Sinclair. J. Chem. Soc., 1892, 61, 47.
3. Н. Д. Зелинский, И. Ф. Гутт. Ber., 1908, 41, 2431.
4. Н. М. Кижнер. ЖРХО, 1913, 45, 973.
5. Б. А. Казанский. Ber., 1936, 69, 952.
6. J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk и др. Rec. trav. chim., 1939, 58, 362.

β-НАФТАЛЬДЕГИД

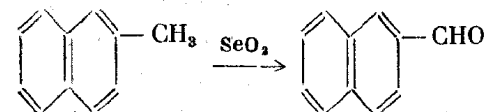
(2-нафталальдегид)



$C_{11}H_8O$

М. в. 156,17

В. М. РОДИОНОВ*



В литературе описаны следующие способы получения β-нафталальдегида:

- 1) из β-нафтойной кислоты сухой перегонкой с формиатом кальция [1] или восстановлением амальгамой натрия (выход 25% от теоретич., считая на вошедшую в реакцию β-нафтойную кислоту) [2];
- 2) восстановлением хлорангидрида β-нафтойной кислоты [3] по Розенмунду (выход 74—81% от теоретич.);
- 3) восстановлением β-нафтонитрила по Стефену [4, 5, 6] (выход 75—95% от теоретич.);
- 4) из нафтилглиоксиловой кислоты путем нагревания с анилином и последующего гидролиза полученного анила β-нафталальдегида [7];
- 5) из бромистого β-нафтилмагния и этоксиметиленанилина [8] или ортомуравьиного эфира [9]; из бромистого β-нафтилмагния и сероуглерода с последующим превращением дитионафтойной кислоты в семикарбазон β-нафталальдегида [10];

* Работа выполнена при участии Б. М. Куртева.

б) окислением β -нафтилкарбинола хромовой кислотой [11], окислением β -хлор- или β -бромметилнафталина уротропином [12, 13] (выход 70—80% от теоретич.) или азотнокислым свинцом [14].

В. М. Родионов совместно с А. С. Султановым и М. М. Шемякиным доказали возможность окисления β -метилнафталина в β -нафталальдегид при помощи двуокиси селена [15]. На основе этого нами разработан приведенный ниже метод синтеза β -нафталальдегида.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Активирование двуокиси селена

К продажной двуокиси селена, помещенной в фарфоровую чашку, прибавляют концентрированную азотную кислоту до получения густой массы. Чашку покрывают стеклянной воронкой и нагревают на песчаной бане. Сначала смесь становится жидкой, азотная кислота и вода постепенно упариваются, а затем начинается возгонка двуокиси селена. Пламя горелки регулируют так, чтобы двуокись селена не улетучивалась через трубку воронки, но в то же время чтобы скорость возгонки была как можно больше. Нагревание продолжают до тех пор, пока вся двуокись селена не превратится в рыхлую кристаллическую массу. Небольшое количество невозгонанной двуокиси селена, остающееся на дне чашки, легко можно удалить механически.

Для возгонки 100 г двуокиси селена требуется 6—7 час.

2. Получение β -нафталальдегида

Смесь 56,8 г (0,4 г-моля) β -метилнафталина и 80 г нафталина, помещенную в однолитровой колбе Кьельдаля, нагревают на масляной бане до 210—220° (термометр в бане). При этой температуре в колбу вносят небольшими порциями в течение 35 мин. 44,4 г (0,4 г-моля) двуокиси селена. После каждого прибавления смесь перемешивают стеклянной палочкой. Реакция сопровождается бурным вскипанием смеси. Нагревание прекращают, остывшую смесь растворяют в эфире и фильтруют.

Селен, оставшийся в колбе и на фильтре в виде черного порошка (примечание 1) тщательно промывают эфиром. Филь-

трат, объединенный с промывными порциями эфира, составляет около 350 мл.

К эфирному раствору прибавляют 150 мл технического насыщенного водного раствора бисульфита натрия и полученную смесь перемешивают механической мешалкой в течение трех часов. При этом начинает выпадать объемистый осадок бисульфитного производного β -нафталальдегида. Через несколько часов сильно окрашенный раствор осторожно сливают с осадка. Остаток заливают новой порцией эфира, смесь хорошо размешивают и оставляют стоять спокойно до полного отделения эфирного слоя. Последний снова сливают (примечание 2). Осадок, хорошо размешанный с новой порцией эфира, отсасывают и промывают на фильтре эфиром. Полученное бисульфитное соединение представляет собой мелкие чешуйки, слабо-розоватого оттенка. После сушки на воздухе до исчезновения эфирного запаха бисульфитное соединение вносят при размешивании в горячий концентрированный раствор соды. При этом сразу же выделяется β -нафталальдегид в виде темного масла. Через несколько минут смесь разбавляют холодной водой, хорошо размешивают и оставляют охлаждаться. Быстро затвердевающий сырой β -нафталальдегид отсасывают, промывают водой и подвергают перегонке с водяным паром. Бесцветный кристаллический β -нафталальдегид отфильтровывают и сушат при 50°. Т. пл. 60°, семикарбазон плавится при 239°. Выход 41,3 г, 66% от теоретич. (примечание 3).

СВОЙСТВА

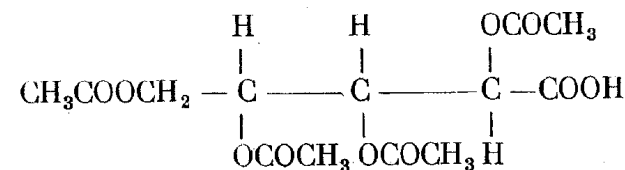
Бесцветные кристаллы. Кристаллизуется из воды в виде листочков. Т. пл. 60,5—61° [11], 59°,5 [1], 59° [14]. Хорошо растворим в спирте и эфире. Т. пл. семикарбазона 245° [8].

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Селен регенерируется с выходом свыше 80% от теоретич. и легко может быть вновь окислен азотной кислотой до двуокиси селена.
2. Промывка декантацией удобнее, так как суспензия бисульфитного производного очень трудно фильтруется.
3. При работе с 0,12 г-мол. реагирующих веществ выход β -нафталальдегида не изменяется.

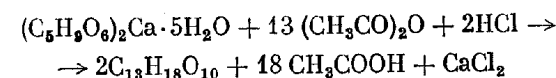
1. J. P. Batterschall. Lieb. Ann., 1873, 168, 114; W. Ludwig. Lieb. Ann., 1911, 379, 352.
2. H. Weil, H. Ostermeier. Ber., 1921, 54, 3217.
3. E. B. Hershberg, J. Cason. Org. Synth., 1941, 21, 84.
4. J. Fulton, R. Robinson. J. Chem. Soc., 1939, 200.
5. J. W. Williams. J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2248.
6. J. W. Williams. Org. Synth., 1943, 23, 63.
7. L. Rousset. Bull. soc. chim., 1897, [3] 17, 305.
8. G. W. Monier-Williams. J. Chem. Soc., 1906, 275; L. Gattermann. Lieb. Ann., 1912, 393, 228.
9. А. Е. Чичибабин. Ber., 1911, 44, 447; P. Sah. Rec. trav. chim., 1940, 59, 461.
10. H. Wuyts, L. Berman, A. Lacourt. Bull. soc. chim. Belg., 1931, 40, 665.
11. E. Bamberger, O. Böckmann. Ber., 1887, 20, 1118.
12. A. Wahl, M. L. Goedkoop, E. Heberlein. Bull. soc. chim., 1939, [5] 6, 539.
13. F. Mayer, A. Sieglitz. Ber., 1922, 55, 1857.
14. K. E. Schulze. Ber., 1884, 17, 1530.
15. А. С. Султанов, В. М. Родионов, М. М. Шемякин. ЖОХ, 1946, 16, 2073.

ТЕТРААЦЕТИЛ-*d*-АРАБОНОВАЯ КИСЛОТА

C₁₃H₁₈O₁₀

М. в. 334,27

В. М. БЕРЕЗОВСКИЙ*



Тетраацетил-*d*-арабоновая кислота может быть получена ацетилированием *d*-арабоновой кислоты уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка. При этом *d*-арабоновая кислота получается из арабоната кальция путем превращения его в арабонолактон действием водного раствора щавелевой кислоты, дальнейшего превращения в арабонат натрия и, наконец, обработкой последнего уксусной кислотой [1]. При предлагаемом методе исходят для ацетилирования непосредственно из арабоната кальция. Синтез состоит из одной стадии и прост в осуществлении.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную эффективным обратным холодильником, мешалкой и термометром, погруженным в жидкость, помещают 25 г арабоната кальция и 75 г уксусного ангидрида. Смесь перемешивают и нагревают до 50—55°, после чего через обратный холодильник постепенно приливают 75 г 20—25%-ного раствора хлористого водорода в уксусном ангидриде. Реакция обычно начинается

* Работа выполнена при участии А. И. Подтележниковой.

после того, как прилито около трех четвертей всего количества этого раствора и сопровождается быстрым скачком температуры (до 90° и выше). В этот момент необходимо охладить колбу ледяной водой для того, чтобы замедлить энергичную реакцию, но нельзя понижать температуру реакции ниже 55°. После того как твердый осадок арабоната кальция перейдет в раствор, приливают оставшуюся часть раствора хлористого водорода в уксусном ангидриде и смесь нагревают при 70—80° в течение одного часа на водяной бане.

Из смеси отгоняют в вакууме растворитель при нагревании на водяной бане и остаток выдерживают в вакууме при 50° в течение одного часа. Полученный густой сироп освобождают от хлористого кальция и остатка уксусного ангидрида последовательным растиранием в ступке с небольшими количествами ледяной воды (25—40 мл), каждый раз по 10—15 мин., до образования осадка; всего применяют около 150 мл воды. Затем смесь из осадка и всего количества жидкости оставляют на холоду до следующего дня. Осадок отфильтровывают, промывают ледяной водой и сушат. После перекристаллизации из 60 г ледяной уксусной кислоты получают 19 г (50% от теоретич.) тетраацетил-*d*-арабоновой кислоты в виде бесцветных призм с т. пл. 135—136°.

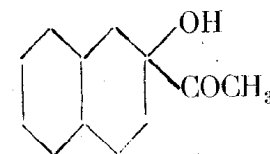
СВОЙСТВА

Тетраацетил-*d*-арабоновая кислота представляет собой бесцветные призмы с т. пл. 135—136°; $[\alpha]_D^{25} + 32,5^\circ$ (2 г в 100 мл хлороформа); хорошо растворима в хлороформе, в спирте, почти нерастворима в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Robbins, F. Upson. J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1074.

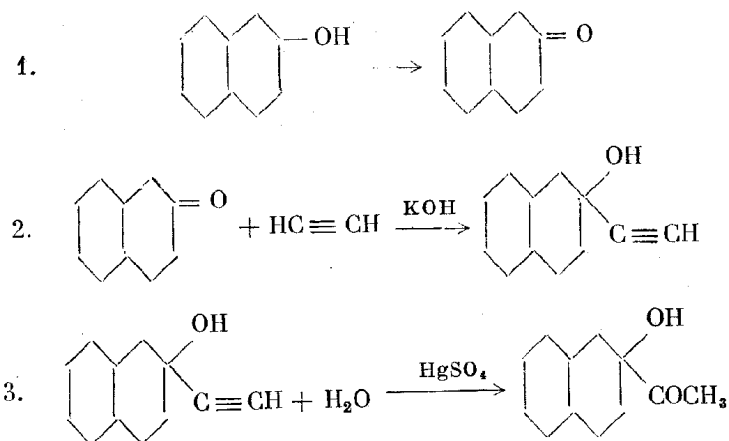
ТРАНС-β-АЦЕТИЛ-β-ДЕКАЛОЛ



$C_{12}H_{20}O_2$

М. в. 196,28.

В. И. НИКИТИН



Транс-β-ацетил-β-декалол синтезирован впервые [1] гидратацией транс-β-этинил-β-декалола по Кучерову в условиях, описанных Шейблером и Фишер для гидратации ацетиленовых спиртов [2].

Транс-β-этинил-β-декалол был получен Димротом [3] конденсацией ацетилена с β-декалопом в присутствии амида натрия. В предлагаемом синтезе применена известная реакция А. Е. Фаворского, в которой конденсация ацетилена с кетонами происходит под влиянием едкого кали [4].

Транс-β-декалон получен окислением транс-β-декалола по Бекману [5].

1. Транс-β-декалон

В полулитровую колбу помещают окислительную смесь из 50 г концентрированной серной кислоты, 60 г бихромата калия и 300 мл воды, нагревают до 30° и сразу же при перемешивании вводят 45 г транс-β-декалола (т. пл. 75°). Реакционная смесь при этом окрашивается в темнорусый, почти черный цвет, температура повышается до 55—57°; дальнейшее повышение температуры задерживают охлаждением реакционной колбы водою. Затем реакционную смесь оставляют стоять на некоторое время, пока она не охладится до комнатной температуры. На поверхности при этом образуется бурый слой кетона, который извлекают эфиром. Сильно окрашенный эфирный раствор тщательно промывают водным раствором едкого натра до обесцвечивания, затем водою, сушат и, по удалении эфира, кетон перегоняют в вакууме; т. кип. 118° при 18 мм, d_4^{20} 0,9765; n_D^{20} 1,4829. Выход 29—32 г (65—70% от теоретич.).

2. Транс-β-этинил-β-декалол

112 г порошкообразного едкого кали помещают в снабженную механической мешалкой двухлитровую колбу, содержащую 800 мл абсолютного эфира, куда при энергичном размешивании пропускают ток сухого ацетилена из баллона, а из капельной воронки медленно прибавляют по каплям раствор 152 г транс-β-декалона в 300 мл сухого эфира. Колбу охлаждают охлаждающей смесью. Кетон вводят в течение 10 часов при непрерывном и быстром токе ацетилена. Температура охлаждающей смеси все время поддерживается от —2 до —3°. В конце реакции содержимое колбы превращается в густую белую массу, которая при стоянии затвердевает. При разложении ее небольшим количеством воды всплывает эфирный слой, который отделяют от нижнего воднощелочного слоя. Этот последний несколько раз экстрагируют эфиром, эфирную вытяжку присоединяют к основной массе эфирного раствора продуктов реакции, после чего через окрашенный эфирный раствор пропускают ток углекислого газа до обесцвечивания раствора.

Эфирный раствор сушат прокаленным поташом, отгоняют эфир и остаток перегоняют под вакуумом. Получают 100 г транс-β-этинил-β-декалола (т. кип. 118—125° при 8 мм), который кристаллизуется в приемнике. Т. пл. 93—94° (из петролейного эфира). При температуре, близкой к температуре плавления, возгоняется. Выход 56% от теоретич.

3. Транс-β-ацетил-β-декалол

5 г окиси ртути прибавляют к раствору 30 мл концентрированной серной кислоты в 180 мл воды. К 60 мл полученного раствора прибавляют 20 г кристаллического транс-β-этинил-β-декалола. При температуре 70—75° спирт начинает желтеть, а при 80—85° реакционная смесь сильно темнеет и на поверхности начинает выделяться слой масла. При 90° происходит вскипание смеси, после чего ее нагревают на кипящей водяной бане в течение часа и кетоспирт отгоняют с водяным паром. Отгонка длится 10—12 часов и прекращается после того, как несколько капель отгона перестают обеспечивать щелочной раствор перманганата.

Дистиллат насыщают серноокислым аммонием и экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку сушат над серноокислым натрием, эфир отгоняют, а остающееся масло растворяют в петролейном эфире. Транс-β-ацетил-β-декалол выпадает в виде крупных бесцветных многогранников, т. пл. 59—61°. Выход колеблется от 45 до 70% от теоретич.

СВОЙСТВА

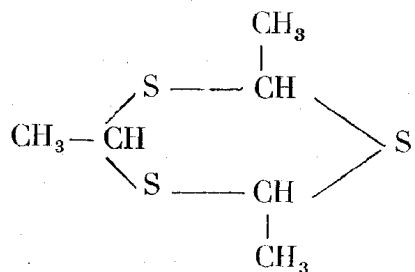
Транс-β-ацетил-β-декалол представляет собою бесцветное кристаллическое вещество; растворим в большинстве растворителей, т. пл. 59—61°.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Никитин. ЖОХ, 1945, 15, 402.
2. H. Scheibler, A. Fischer. Ber., 1922, 55, 2915.
3. K. Dimroth. Ber., 1938, 71, 1333.
4. А. Е. Фаворский. ЖРХО, 1900, 32, 652; 1905, 37, 643.
5. E. Beckmann. Lieb. Ann., 1889, 250, 325.

ТРИМЕР ТИОАЦЕТАЛЬДЕГИДА (β-форма)

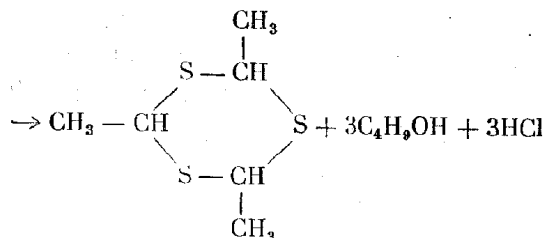
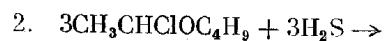
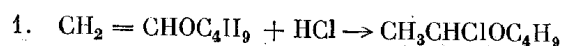
(β-1,3,5-триметил-2,4,6-тритиан; β-тритиоацетальдегид)



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$

М. в. 180,35

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА,
Э. С. ШАПИРО



β-Тритиоацетальдегид был ранее получен следующими методами:

1) действием сероводорода на смесь спирта, ацетальдегида и хлористого водорода [1];

2) действием сероводорода на α-хлорэтиловые эфиры [2], выход 70%;

3) изомеризацией смеси α- и β-тритиоацетальдегидов, полученной при действии едкого натра, окиси серебра и других щелочных веществ на α, α-дихлордиэтилсульфид [3].

Приводимый ниже метод синтеза β-тритиоацетальдегида состоит в последовательном действии на виниловые эфиры хлористого водорода и сероводорода. Вначале образуется α-хлорэтилалкиловый эфир по методу и в условиях, описанных ранее М. Ф. Шостаковским и А. В. Богдановой [4, 5]. Тритиоацетальдегид получается с хорошим выходом и отличается высокой степенью чистоты.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

15 г винилбутилового эфира (примечание 1), охлажденного до -10° в колбе с мешалкой, термометром и обратным холодильником насыщают в течение одного часа сухим хлористым водородом для получения α-хлорэтилбутилового эфира (примечание 2), затем при температуре от -10° до -15° в течение одного часа пропускают из аппарата Киппа ток сероводорода, хорошо высушенного над хлористым кальцием и фосфорным ангидридом. Дальнейшее пропускание сероводорода до прекращения поглощения проводится при комнатной температуре. Затвердевшую кристаллическую реакционную массу переносят в стакан с водой. Кристаллы промывают водой на стеклянном фильтре, отжимают и высушивают сначала на воздухе, затем в эксикаторе. Вес 7,5—8 г или 83—88% от теоретич.

После одной перекристаллизации из спирта т. пл. β-тритиоацетальдегида $125-126^\circ$.

СВОЙСТВА

β-Тритиоацетальдегид представляет собой белые игольчатые кристаллы с резким запахом. Хорошо растворим в спирте, эфире, ацетоне, легко сублимируется. Т. пл. $125-126^\circ$.

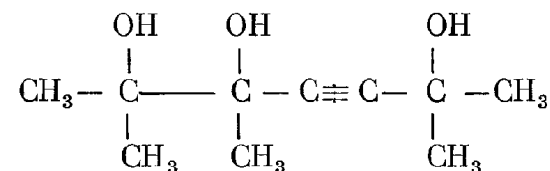
ПРИМЕЧАНИЯ

1. Для синтеза β-тритиоацетальдегида могут быть использованы и другие виниловые эфиры. Так, из 15 г винилэтилового эфира получают 9—9,5 г β-тритиоацетальдегида или 72—76% от теоретич.

2. При синтезе α-хлорэтилбутилового эфира соблюдаются все предосторожности, указанные ранее М. Ф. Шостаковским и А. В. Богдановой [5].

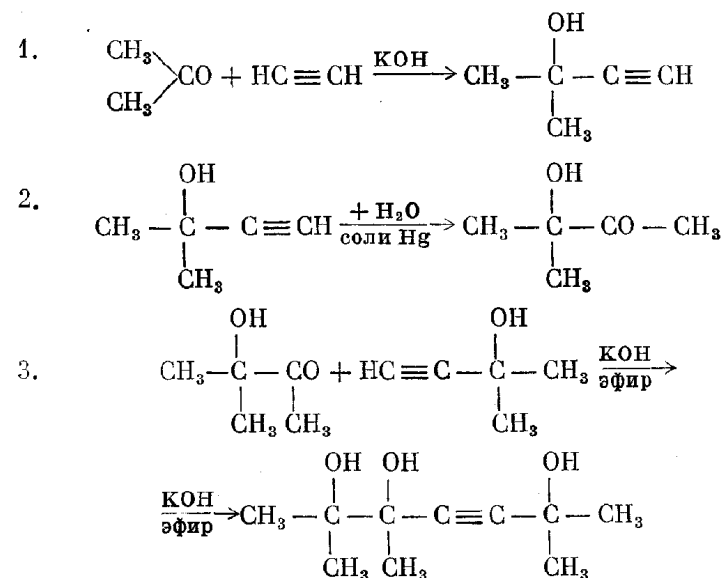
1. E. Baumann, E. Fromm. Ber., 1889, **22**, 2600.
2. W. Kok, J. J. Leedertse, H. J. Waterman. Chem. Weekblad, 1940, **37**, 617; Ch. A., 1942, **36**, 4800.
3. F. G. Mann, W. J. Pore. J. Chem. Soc., 1923, **123**, 1178.
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. ЖОХ, 1947, **17**, 565.
5. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. Синтезы органических соединений, сб. I, М.—Л., изд. АН СССР, 1950, 155.

2,3,6-ТРИМЕТИЛ-4-ГЕПТИН-2,3,6-ТРИОЛ

 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$

М. в. 186,24

В. И. НИКИТИН



Третичные трехатомные спирты ацетиленового ряда синтезированы автором впервые [1]. Синтез осуществлен путем конденсации диметилэтинилкарбинола, полученного конденсацией ацетона с ацетиленом по Фаворскому [2] с диметилацетилкарбинолом, который получался гидратацией диметилэтинилкарбинола по реакции Кучерова.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Равномолекулярную смесь 36 г диметилэтинилкарбинола, т. кип. 101—103°, d_4^{20} 0,8614, n_D^{20} 1,4204 (примечание 1) и 45 г

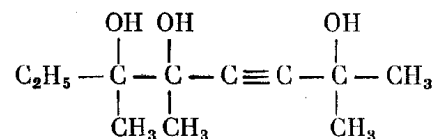
диметилацетилкарбинола, т. кип. 138—140°, d_4^{20} 0,9528, n_D^{20} 1,4160 (примечание 2) в 100 мл сухого эфира медленно по каплям прибавляют в колбу, снабженную механической мешалкой и содержащую 56 г порошкообразного едкого кали в 300 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают льдом и после введения всей реагирующей смеси сначала некоторое время перемешивают, а затем оставляют стоять при комнатной температуре в течение двух-трех часов, после чего образовавшийся комплекс разлагают небольшим количеством воды при механическом размешивании. Выделившийся эфирный слой отделяют от водно-щелочного, последний несколько раз экстрагируют эфиром и эфирные вытяжки присоединяют к основному эфирному раствору продуктов реакции. Эфирный раствор насыщают углекислым газом и, после высушивания безводным сернокислым натрием, эфир либо отгоняют частично, и тогда из оставшегося раствора при стоянии выпадают мелкие бесцветные кристаллы триметилгептинтриола, либо эфир отгоняют полностью и остаток разгоняют в вакууме. Т. кип. триметилгептинтриола 122° при 2,5 мм, т. пл. 82—84° (из бензола). Выход 75 г (91% от теоретич.).

СВОЙСТВА

2,3,6-Триметил-4-гептин-2,3,6-триол смешивается во всех отношениях с водой, в вакууме перегоняется без разложения. При нагревании в присутствии щелочей разлагается на диметилацетилкарбинол и диметилэтинилкарбинол, который разлагается далее на ацетон и ацетилен.

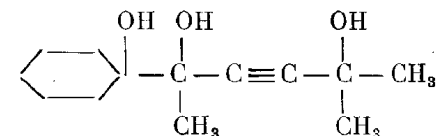
Аналогичным способом могут быть получены и другие представители спиртов указанного ряда (получены совместно с С. Д. Савранской):

1. 3,4,7-триметил-5-октин-3,4,7-триол



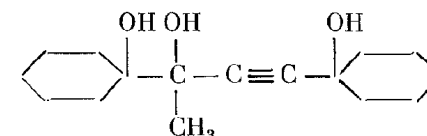
Густая жидкость, т. кип. 118—119° при 2 мм. Выход 74,4% от теоретич., n_D^{20} 1,4796; d_4^{20} 1,0239.

2. 1,4-Диметил-1-(1'-оксициклогексил)-2-пентин-1,4-диол



Т. кип. 151—155° при 3 мм. Выход 42,7% от теоретич. Густая жидкость, при стоянии застывает в стеклообразную светлозеленую массу, кристаллизующуюся из смеси равных весовых количеств эфира и бензола в виде белых кристаллов, т. пл. 87—88°.

3. 2,4-Ди-(1'-оксициклогексил)-3-бутин-2-ол



Т. кип. 174—176° при 3 мм. Густая жидкость, затвердевающая в стеклообразную массу, которая кристаллизуется из дихлорэтана в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 107—108°. Выход 70% от теоретич. При перегонке в присутствии едких щелочей распадается на ацетилциклогексанол, ацетон и ацетилен.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Диметилэтинилкарбинол получают по способу А. Е. Фаворского из ацетилена и ацетона [2].

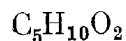
2. Диметилацетилкарбинол получен гидратацией диметилэтинилкарбинола по Кучерову в условиях, описанных Шейблером и Фишер [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Никитин. ЖОХ, 1945, 15, 408.
2. А. Е. Фаворский. Авт. свид. № 31017.
3. H. Scheibler, A. Fischer. Ber., 1922, 55, 2915.

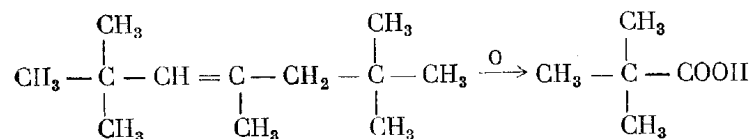
ТРИМЕТИЛУКСУСНАЯ КИСЛОТА

(пивалиновая кислота)



М. в. 102,08

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, Л. В. ПЕТРОВА



Триметилуксусная кислота получается по А. М. Бутлерову омылением третичного цианистого бутила [1] и окислением триизобутилена 5%-ным раствором марганцевокислого калия [1,2] по реакции Гриньяра из хлористого третичнобутилмагния [3], окислением 2,2-диметилпропанола хромовой кислотой [4], окислением пинаколила гипобромитом натрия [5], гипохлоритом калия [6], действием окиси углерода при высокой температуре и высоком давлении на бутиловый и изобутиловый спирты [7] или ацетон [8].

Предлагаемый способ синтеза триметилуксусной кислоты основан на реакции окисления β-формы триизобутилена (2,2,4,6,6-пентаметил-3-гептена), являющегося доступным исходным продуктом [9].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В 5-литровую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой, обратным шариковым холодильником, мешалкой с ртутным затвором, помещают 50 г едкого кали, 2,5 л воды и 365 г перманганата калия.

Реакционную смесь нагревают на водяной бане до 50—55° и при постоянном перемешивании в течение часа прибавляют 168 г (1 г-моль) триизобутилена с т. кип. 176—179°.

После прибавления всего количества триизобутилена температуру повышают до 85—90° и при этой температуре окисление проводят в течение четырех часов, после чего нагревание прекращают, продолжая перемешивание в течение шести часов.

После охлаждения продукт реакции перегоняют с водяным паром. Желтое масло в дистиллате представляет собой, в основном, не вошедший в реакцию триизобутилен.

К остатку после отгонки триизобутилена с водяным паром добавляют 150 мл метилового спирта. Выпавшую при этом двуокись марганца отфильтровывают, а щелочной раствор, содержащий калиевую соль триметилуксусной кислоты, упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, а затем, перенеся в стакан, при охлаждении обрабатывают 350 мл 15%-ной серной кислоты. Всю массу переносят в делительную воронку, и триметилуксусную кислоту извлекают эфиром. Эфир отгоняют, кислоту сушат над сульфатом натрия и дважды перегоняют из колбы Фаворского.

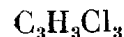
Т. кип. триметилуксусной кислоты 162—164°.

Выход — 21,5% от теоретич., считая на взятый триизобутилен.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров. ЖРХО, 1872, 4, 239.
2. А. М. Бутлеров. ЖРХО, 1879, 11, 197.
3. F. C. Whitmore, A. L. Houk. J. Am. Chem. Soc., 1932, 54, 3716.
4. A. Franke. Monatsh., 1913, 34, 1900.
5. A. H. Richard, P. Langlais. Bull. soc. chim., 1910, [4], 7, 464.
6. J. Böeseken. Rec. trav. chim., 1910, 29, 99.
7. Ам. пат. 1995930; Ch. A., 1935, 29, 3353; D. Hardy. J. Chem. Soc., 1936, 362.
8. Ам. пат. 2037654; Ch. A., 1936, 30, 3836; D. Hardy, J. Chem. Soc., 1938, 464.
9. А. П. Мещеряков, М. И. Батуев, А. Д. Петров. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1950, 282.

1,1,1-ТРИХЛОРПРОПЕН



М. в. 145,42

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, В. И. ФИРСТОВ



1,1,1-Трихлорпропен до настоящего времени не описан. Трихлорпропену, кипящему при 115°, полученному дегидратацией 1,1,1-трихлорпропанола-2, долгое время приписывалось строение 1,1,1-трихлорпропена. Однако недавно было выяснено [1], что это соединение является 1,1,2-трихлорпропеном-1.

Предлагаемый метод [2] основан на реакции отщепления хлористого водорода от 1,1,1,3-тетрахлорпропана спиртовым раствором едкого кали. Указанный тетрачлорпропан легко получается реакцией присоединения четыреххлористого углерода к этилену в присутствии перекиси бензоила при нагревании до 100° и давлении 7—10 атм. [3].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой с ртутным затвором, помещают 50 г (0,27 г-моля) 1,1,1,3-тетрахлорпропана и при быстром перемешивании и охлаждении до 0° прибавляют в течение шести часов из капельной воронки раствор 20 г (0,36 г-моля) едкого кали в 100 мл абсолютного спирта.

По окончании реакции реакционную смесь разбавляют холодной водой. Выделившуюся маслянистую жидкость отделяют, несколько раз промывают водой и после высушивания над хлористым кальцием фракционируют. Двукратной перегонкой из колбы с слочным дефлегматором выделяют фракцию

с т. кип. 101—103°, представляющую собой 1,1,1-трихлорпропен. Выход около 20 г (50% от теоретич.). Кроме 1,1,1-трихлорпропена образуется 1,1,3-трихлорпропен-1, т. кип. 131—133°, с выходом около 12 г (30% от теоретич.).

СВОЙСТВА

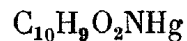
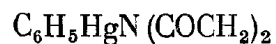
1,1,1-Трихлорпропен — бесцветная жидкость с т. кип. 101—102°, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 1,3292.

При трехчасовом нагревании в пробирке из нержавеющей стали до 150° 1,1,1-трихлорпропен изомеризуется в 1,1,3-трихлорпропен-1, т. кип. 131—132°, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 1,3940. При озонировании 1,1,1-трихлорпропена получается хлораль.

ЛИТЕРАТУРА

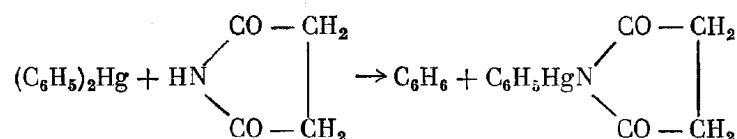
1. A. Kirgmann, G. Ostermann. Bull. soc. chim., 1948, 15, 168.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов. ДАН СССР 1951, 78, 497.
3. R. M. Joyce, W. E. Honford, J. Harmon. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2529.

ФЕНИЛМЕРКУРСУКЦИНИМИД



М. в. 375,79

Г. А. РАЗУВАЕВ, Н. С. ВЯЗАНКИН



Фенилмеркурсукцинимид может быть получен нагреванием фенилмеркурацетата или гидроокиси фенилртути в водном растворе сукцинимида [1].

Предлагаемый ниже способ дает хорошие выходы и может быть применен с небольшими видоизменениями для получения R-меркурсукцинимидов как ароматического, так и алифатического ряда.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В колбу с отводной трубкой, соединенную с небольшим холодильником, помещают 3,6 г (0,01 г-моля) дифенилртути и 2,0 г (0,02 г-моля) сукцинимида. Смесь нагревают на масляной бане при 135—140°. Начало и ход реакции контролируют по выделению бензола.

По окончании реакции серую кристаллическую массу, образующуюся в колбе, извлекают горячей водой и дважды перекристаллизовывают из воды. Выход фенилмеркурсукцинимида 3,2 г (90,4% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Фенилмеркурсукцинимид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 192—193°. Хорошо растворим

в горячей воде, слабо — в холодной. Легко растворяется в обычных органических растворителях.

Водный раствор фенилмеркурсукцинимида реагирует с концентрированной соляной кислотой и иодистым калием с образованием фенилмеркурхлорида и фенилмеркуриодида.

Кроме ряда арилмеркурсукцинимидов этим способом могут быть получены аналогичные производные ацетамида и диацетамида.

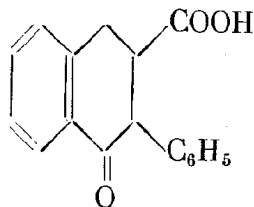
Выходы и температура плавления некоторых ртутьорганических производных амидов кислот приведены в следующей таблице.

Название	Выход, %	Т. пл. °С
Этилмеркурсукцинимид	87	121
o-Толилмеркурсукцинимид	84	178
α-Нафтилмеркурсукцинимид	63	183
β-Нафтилмеркурсукцинимид	57	220—222
Фенилмеркурацетамид	93	167—168
n-Толилмеркурацетамид	35	243—244
α-Нафтилмеркурацетамид	25	199—203
Фенилмеркурдиацетамид	36	152—153

ЛИТЕРАТУРА

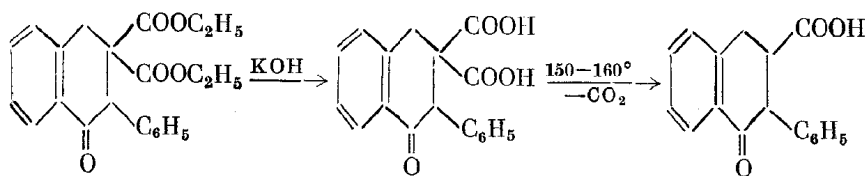
1. С. N. Andersen. Ам. пат. 2087959, 2087960; Ch. A., 1937, 31, 6827.

2-ФЕНИЛ-1-ТЕТРАЛОН-3-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

 $C_{17}H_{14}O_3$

М. в. 266,28

В. М. РОДИОНОВ, Н. Н. СУВОРОВ, Л. В. ШАГАЛОВ



2-Фенил-1-тетралон-3-карбоновая кислота (а также ее этиловый эфир) получены авторами впервые [1].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

5,0 г диэтилового эфира 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбоновой кислоты (см. стр. 94) кипятят со смесью 50 мл 10%-ного раствора едкого кали и 20 мл спирта в течение двух часов. Спирт отгоняют, остаток разбавляют водой и фильтруют. При подкислении разбавленной соляной кислотой до отчетливой реакции на конго выпадает осадок 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбоновой кислоты. После стояния и охлаждения ледяной водой выпавший осадок отсасывают, промывают холодной водой и сушат.

Для декарбоксилирования полученную дикарбоновую кислоту нагревают на масляной бане при 150—160° до полного прекращения выделения двуокиси углерода (проба с баритовой водой). Полученный расплав растворяют при кипячении в 20 мл толуола и осаждают 2-фенил-1-тетралон-3-карбоновую кислоту прибавлением 10 мл горячего гептана. Выпавшие кристаллы после охлаждения и стояния отсасывают и промывают неболь-

шим количеством смеси толуола и гептана. Выход 2,4 г (66% от теоретич.). Т. пл. 139—141°. Продукт достаточно чист и не требует дальнейшей перекристаллизации.

В случае необходимости получения аналитически чистой 2-фенил-1-тетралон-3-карбоновой кислоты ее перекристаллизовывают один раз из толуола. Т. пл. после перекристаллизации 142—143°.

Для получения этилового эфира 2-фенил-1-тетралон-3-карбоновой кислоты 2,85 г диэтилового эфира 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбоновой кислоты омыляют и дикарбоновую кислоту декарбоксилируют, как описано выше. К полученному расплаву при охлаждении прибавляют 30 мл абсолютного спирта и 1,2 мл концентрированной серной кислоты и смесь кипятят в течение четырех часов. После охлаждения реакционной массы смесью льда с солью выпадает этиловый эфир 2-фенил-1-тетралон-3-карбоновой кислоты, который отсасывают и промывают холодным спиртом. Получают 1,40 г вещества с т. пл. 89—89°,5. Затем часть спирта из маточного раствора отгоняют и остаток снова охлаждают. Выпадает еще 0,35 г эфира.

Очистка этилового эфира 2-фенил-1-тетралон-3-карбоновой кислоты ведется промыванием холодным спиртом. Общий выход достигает 81% от теоретич., считая на исходный диэтиловый эфир 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбоновой кислоты. Для получения аналитически чистого продукта его перекристаллизовывают один раз из спирта. Т. пл. 90—91°.

СВОЙСТВА

2-Фенил-1-тетралон-3-карбоновая кислота — бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 142—143°. Не растворяется в воде, легко растворима в обычных органических растворителях, несколько труднее в холодном толуоле, очень мало в петролейном эфире. Т. пл. семикарбазона 228,5—229°.

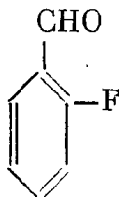
Этиловый эфир 2-фенил-1-тетралон-3-карбоновой кислоты — бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 90—91°. Не растворим в воде, умеренно растворим в холодном спирте.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов, Н. Н. Суворов. ДАН СССР, 1949, 69, 189.

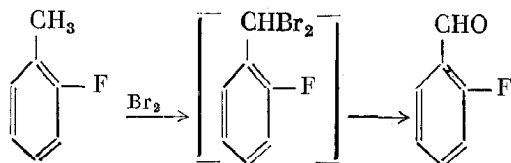
о-ФТОРБЕНЗАЛЬДЕГИД

(2-фторбензальдегид)

 C_7H_5OF

М. в. 124,11

В. В. КОРШАК, Г. С. КОЛЕСНИКОВ



о-Фторбензальдегид может быть получен с выходом 48% хлорированием о-фтортолуола на свету в присутствии пятихлористого фосфора и последующим гидролизом в присутствии углекислого кальция [1, 2]. В основу предлагаемого синтеза положено бромирование о-фтортолуола и последующий гидролиз в присутствии углекислого кальция. Таким образом выход о-фторбензальдегида удастся повысить до 70—76%.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром, доходящим почти до дна колбы, и капельной воронкой помещают 110 г (1 г-моль) о-фтортолуола, освещают лампой накаливания мощностью 300 вт и нагревают до 105—110° на песчаной, масляной или металлической бане. Верхний конец обратного холодильника соединяют со склянкой для улавливания бромистого водорода или устанавливают прибор в вытяжном шкафу.

При 105—110° в течение часа приливают при перемешивании 172 г (1,07 г-моля) брома. После прибавления этого количества брома повышают температуру в течение двух часов до 135° и одновременно приливают по каплям еще 172 г (1,07 г-моля) брома. После прибавления брома температуру реакционной смеси медленно повышают до 150° и выдерживают при этой температуре 10—15 мин. Продукт бромирования (примечание 1) осторожно переносят в 2-литровую колбу, смешивают с 350 г измельченного углекислого кальция и 500 мл воды и кипятят с обратным холодильником 14—16 час. (примечание 2). После окончания гидролиза содержимое колбы подвергают перегонке с водяным паром. о-Фторбензальдегид отделяют, водный слой экстрагируют четырьмя порциями серного эфира по 100 мл каждая. Соединяют альдегид и эфирные экстракты, сушат безводным сернокислым натрием и отгоняют эфир. Остаток перегоняют под уменьшенным давлением и собирают фракцию с т. кип. 98—103° при 70 мм. Выход о-фторбензальдегида 87—94 г (70—76% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Т. кип. о-фторбензальдегида 99—102° при 70 мм, 90—91° при 45 мм [2].

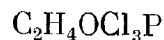
ПРИМЕЧАНИЯ

1. Продукт бромирования при попадании на кожу вызывает сильные ожоги, пары его обладают слезоточивым действием.
2. До начала кипения нагревание колбы следует проводить при постоянном взбалтывании во избежание сильных толчков.

ЛИТЕРАТУРА

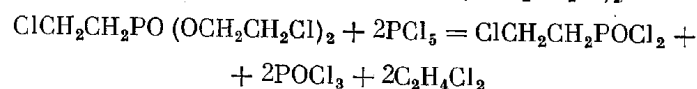
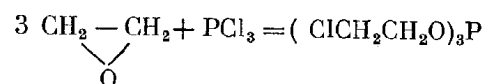
1. I. J. Rinkes. Chem. Weekblad, 1919, 16, 206; Ch. A., 1919, 13, 1579.
2. L. A. Brooks. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1295.

ХЛОРАНГИДРИД β -ХЛОРЭТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ



М. в. 181,40

М. И. КАБАЧНИК, П. А. РОССИЙСКАЯ



Хлорангидрид β -хлорэтилфосфиновой кислоты, впервые описанный авторами в 1946 г. [1], был получен по приведенной схеме.

Несмотря на то, что по предлагаемому методу используется лишь треть исходных материалов, а две трети их превращаются в побочные продукты (дихлорэтан и хлорокись фосфора), способ прост в выполнении и дает возможность легкого получения в лаборатории больших количеств хлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В 137,5 г треххлористого фосфора (1 г-моль) пропускается окись этилена (высушенная пропусканием через колонки с едким кали) до привеса 132 г или несколько более. Во время реакции температура поддерживается около 20°, для чего достаточно наружное охлаждение проточной водой. Реакционная смесь оставляется на ночь, а затем осторожно нагревается до 160° в колбе с восходящей широкой трубкой, закрытой хлоркальциевой трубкой. Нагревание следует проводить медленно, так как при быстром нагревании до 160—165° может произойти

бурное вскипание реакционной массы, выделение большого количества дихлорэтана и выброс реакционного продукта.

После пяти часов нагревания при 160° продукт реакции разливается в трубки порциями по 20 г и запаивается с 32 г пятихлористого фосфора каждая. Трубки нагреваются 2,5 часа до 150°, затем вскрываются и содержимое перегоняется в вакууме из колбы с дефлегматором. Получают 90—95 г хлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты (выход 50—52,5% от теоретич.) с т. кип. 82—84° при 5,5 мм.

СВОЙСТВА

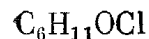
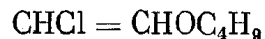
Хлорангидрид β -хлорэтилфосфиновой кислоты — бесцветная легкоподвижная жидкость. Растворим в бензоле и эфире. Дымит на воздухе, при действии воды происходит бурное разложение. Т. кип. при 753 мм 213—217° (с разложением), при 2 мм 68°, при 5,5 мм 82—84°; d_4^{16} 1,5443; d_4^{16} 1,5430; n_D^{16} 1,4977. При гидролизе превращается в β -хлорэтилфосфиновую кислоту с т. пл. 74°.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. И. Кабачник, П. А. Российская. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1946, 403, 515.

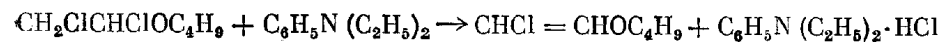
β-ХЛОРВИНИЛБУТИЛОВЫЙ ЭФИР

(1-бутоксн-2-хлорэтен)



М. в. 134,61

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ



β-Хлорвинилбутиловый эфир получен авторами впервые [1]. Метод основан на взаимодействии α,β-дихлорэтилбутилового эфира с третичными жирноароматическими аминами. Наиболее пригодным амином является диэтиланилин. Можно также применять диметилаанилин, хинолин и пиридин. Применение других аминов может, подобно неорганическим основаниям, вызвать глубокий распад α, β-дихлорэтилалкиловых эфиров [2].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Реакцию проводят в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой с ртутным затвором, термометром и обратным холодильником, верхний конец которого соединен с хлоркальцевой трубкой.

К 100 г α, β-дихлорэтилбутилового эфира прибавляют при перемешивании 130 г диэтиланилина.

Реакционную массу нагревают на водяной бане при 70—80° в течение 35 часов при постоянном перемешивании. Выпавшие кристаллы хлоргидрата диэтиланилина отфильтровывают на стеклянном фильтре и многократно промывают абсолютным эфиром. При этом получают 85 г хлоргидрата диэтиланилина в виде светлосерых кристаллов. Эфирные вытяжки соединяют с основным фильтратом и подвергают фракционированию. После отгонки эфира реакционную массу перегоняют в вакууме

и получают 55 г β-хлорвинилбутилового эфира с т. кип. 47—52° при 15 мм, 40 г невошедшего в реакцию диэтиланилина и небольшое количество смолы.

После повторной перегонки получают 45 г β-хлорвинилбутилового эфира с т. кип. 48—50° при 15 мм. Выход 66% от теоретич.

СВОЙСТВА

β-Хлорвинилбутиловый эфир представляет собой бесцветную жидкость с приятным сладковатым запахом, т. кип. 48—50° при 15 мм, d_4^{20} 0,9883, n_D^{20} 1,4428; растворяется в большинстве органических растворителей.

При нагревании с 15%-ной серной кислотой β-хлорвинилбутиловый эфир гидролизуетсся с образованием хлорацетальдегида. При внесении кристалла хлористого олова или хлорного железа наблюдается бурная полимеризация β-хлорвинилбутилового эфира с образованием густого липкого полимера.

Описанным методом (см. примечание) получают также следующие β-хлорвинилалкиловые эфиры [1]:

1) β-хлорвинилэтиловый эфир $\text{CHCl} = \text{CHOC}_2\text{H}_5$; выход 35% от теоретич.; т. кип. 47,5—48,5 при 47 мм, d_4^{20} 1,0386, n_D^{20} 1,4385.

2) β-хлорвинилизопропиловый эфир $\text{CHCl} = \text{CHOC}(\text{CH}_3)_2$; выход 25% от теоретич.; т. кип. 44,5—45,7 при 50 мм, n_D^{20} 1,4390, d_4^{20} 1,0240.

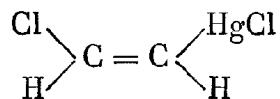
ПРИМЕЧАНИЕ

При получении β-хлорвинилэтилового и β-хлорвинилизопропилового эфиров температуру реакции поддерживают в пределах 50—60°, причем наряду с основными продуктами (β-хлорвинилалкиловыми эфирами) выделяют в небольших количествах соответствующие ацетали хлорацетальдегида строения $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OR})_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1950, 394.
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, ЖОХ, 1950, 20, 620.

ХЛОРИСТАЯ ЦИС-β-ХЛОРВИНИЛРТУТЬ

C₂H₂HgCl₂

М. в. 297,56

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ



Цис-изомер хлористой β-хлорвинилртути был впервые получен авторами реакцией двойного обмена цис-цис-цис-трихлорвинилстибина с сулемой [1]. Фрейдлина и Ногина получили его взаимодействием паров сулемы с ацетиленом [2]. Настоящий метод основан на стереоизомеризации транс-β-хлорвинилмеркурхлорида [3].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В цилиндрическую трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором, мешалкой и холодильником, вводят 10 г хлористой транс-β-хлорвинилртути (т. пл. 123—124°), 25 мл высушенного над металлическим натрием ксилола и 0,2 г перекиси бензоила или перекиси ацетила (см. примечание) и реакционную смесь нагревают на водяной бане при 90—95° в течение восьми часов. По окончании реакции еще теплую реакционную массу отфильтровывают от незначительной мути, фильтрат охлаждают охладительной смесью. Выпавшие кристаллы хлористой цис-β-хлорвинилртути отделяют и сушат. Получают 7,5 г. Т. пл. 78—79°.

Дополнительное количество хлористой цис-β-хлорвинилртути (1,5—2 г) можно получить из маточного раствора добавлением к нему 25 мл легкокипящего петролейного эфира или

отгонкой 10—12 мл ксилола в вакууме водоструйного насоса при 60°. Общий выход хлористой цис-β-хлорвинилртути 8,5—9,5 г (85—95% от теоретич.). Т. пл. 78—79°.

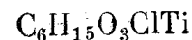
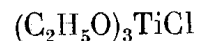
ПРИМЕЧАНИЕ

С меньшим количеством или с недостаточно чистой перекисью превращение может пройти недостаточно полно. В этом случае продукт реакции подвергают дробной кристаллизации из 40 мл смеси бензола и петролейного эфира (1 : 2). Нерастворившуюся при нагревании часть осадка, представляющую собой исходный транс-изомер хлористой β-хлорвинилртути отфильтровывают, а фильтрат охлаждают охладительной смесью и кристаллы отделяют. Т. пл. 78—79° (после высушивания).

ЛИТЕРАТУРА

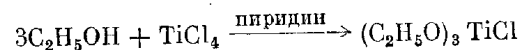
1. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Гуськова. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1945, 642.
2. Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1947, 105.
3. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1949, 578.

ХЛОРИСТЫЙ ТРИЭТОКСИТИТАН



М. в. 248,54

О. В. НОГИНА



Хлористый триэтоксититан получен действием хлористого ацетила на этилортотитанат [1]. Предлагаемый метод [2] основан на взаимодействии этилового спирта с четыреххлористым титаном в присутствии пиридина в среде бензола. Синтез осуществляется в одну стадию и дает высокий выход продукта.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В литровую трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой с ртутным затвором, помещают 92 г (2 г-моля) абсолютного этилового спирта, 150 г (1,9 г-моля) пиридина (высушен над едким натром) и 300 мл сухого бензола. При охлаждении ледяной водой в колбу медленно прибавляют 95 г (0,5 г-моля) четыреххлористого титана. Реакционную массу нагревают на водяной бане при 60—70° в течение двух часов, а затем смесь охлаждают льдом с солью и отфильтровывают хлоргидрат пиридина. Бензол и избыточные спирт и пиридин отгоняют.

При фракционированной перегонке остатка в вакууме получают 74 г хлористого триэтоксититана (68% от теоретич.), т. кип. 174—176° при 18 мм.

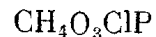
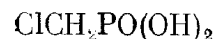
Все операции проводятся без доступа влаги воздуха, как это описано для этилортотитаната (см. стр. 164).

Хлористый триэтоксититан представляет собой весьма вязкую жидкость, т. кип. 174—176° при 18 мм. Гигроскопичен, легко гидролизуется.

ЛИТЕРАТУРА

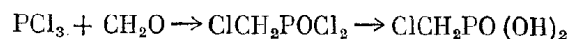
1. J. S. Jennings, W. Wardlaw, W. Way. J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 637.
2. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1950, 327.

ХЛОРМЕТИЛФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА



М. в. 130,48

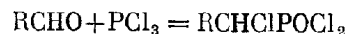
М. И. КАБАЧНИК, Е. С. ШЕПЕЛЕВА



Хлорметилфосфиновая кислота впервые получена А. Я. Якубовичем, В. А. Гинсбургом и С. П. Макаровым [1] исходя из треххлористого фосфора и диазометана с последующим хлорированием, обработкой сернистым газом и гидролизом.

Позже она была синтезирована гидролизом ее хлорангидрида, полученного действием пятихлористого фосфора на оксиметилфосфиную кислоту, приготовляемую в свою очередь из формальдегида и треххлористого фосфора [2]. Оба эти способа не пригодны для препаративного получения хлорметилфосфиновой кислоты.

Настоящий способ получения хлорметилфосфиновой кислоты [3] основан на реакции альдегидов с треххлористым фосфором, протекающей при 180—250° по следующей общей простой схеме [4]:



Образующийся с 60—65%-ным выходом хлорангидрид хлорметилфосфиновой кислоты при действии воды легко превращается в хлорметилфосфиную кислоту.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

1. Хлорангидрид хлорметилфосфиновой кислоты

200 г треххлористого фосфора и 30 г параформальдегида, тщательно высушенного и растертого в мелкий порошок, нагревают в автоклаве емкостью 1 л до 250° в течение десяти часов. Реакционную смесь дважды фракционируют в вакууме.

Хлорангидрид хлорметилфосфиновой кислоты собирают при 87—88° при 15 мм.

Получают 100—108 г (60—65% от теоретич.).

2. Хлорметилфосфиновая кислота

Хлорангидрид хлорметилфосфиновой кислоты гидролизуется с разогреванием при приливании одной части хлорангидрида к пятнадцати частям воды (см. примечание). Образовавшийся раствор выпаривают на водяной бане в чашке. Из остающегося сиропа удаляют хлористый водород выпариванием с водой, а затем помещают в эксикатор со щелочью. При стоянии вещество закристалливается. Его перекристаллизовывают, растворяя в смеси эфира и толуола (1 : 1) и оставляя в эксикаторе над серной кислотой и парафином для постепенного испарения растворителя.

С В О Й С Т В А

Хлорангидрид хлорметилфосфиновой кислоты представляет собой бесцветную жидкость, дымящую на воздухе. В воде не растворим, но быстро гидролизует. Т. кип. 87—88° при 15 мм; 52—53° при 2 мм; n_D^{20} 1,4978; d_4^{20} 1,6361.

Хлорметилфосфиновая кислота — кристаллы, т. пл. 86—87°,5; растворима в воде, спирте, ледяной уксусной кислоте, нерастворима в бензоле, петролейном эфире, дихлорэтано.

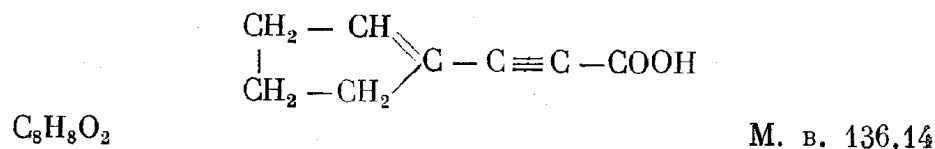
П Р И М Е Ч А Н И Е

При проведении реакции с большими количествами необходимо внешнее охлаждение.

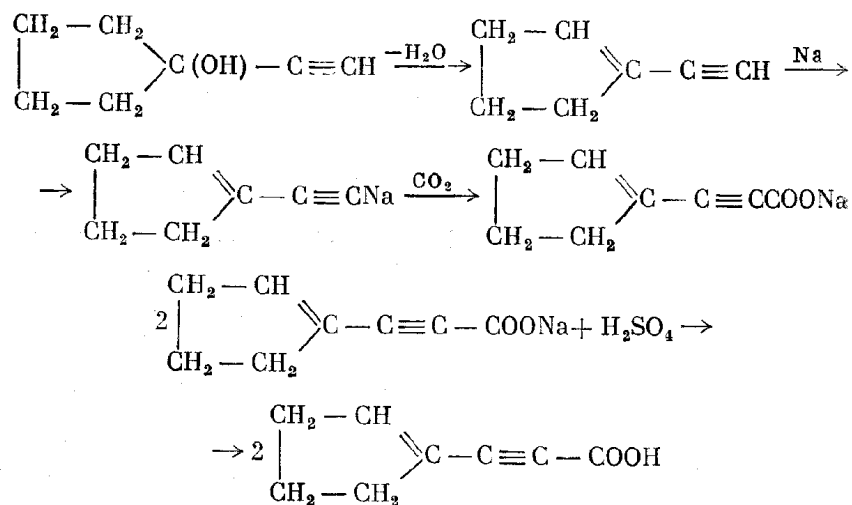
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, С. П. Макаров. ДАН СССР, 1950, 71, 303.
2. J. Prat, L. Bourgeois, P. Ragon. Mém. services chim. etat (Paris), 1948, 34, 393; Ch. A., 1950, 44, 5801.
3. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1951, 185.
4. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева. ДАН СССР, 1950, 75, 219.

ЦИКЛОПЕНТЕНИЛПРОПИОЛОВАЯ КИСЛОТА



И. А. ФАВОРСКАЯ, Л. В. ФЕДОРОВА



Циклопентенилпропиоловая кислота и Δ^1 -циклопентенилацетилен получены впервые.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Δ^1 -Циклопентенилацетилен

α, α -Ацетиленилциклопентанол, полученный по способу А. Е. Фаворского [1], дегидратируют пропусканием через стеклянную трубку, заполненную необожженным фарфором в атмосфере углекислого газа [2] при $240-250^\circ$.

Выход Δ^1 -циклопентенилацетилена 30—40% (от теоретич.).

Углеводород представляет собой легкоподвижную жидкость зеленовато-желтого цвета. Т. кип. $60-61^\circ$ при 100 мм, d_4^{20} 0,8587; n_D^{20} 1,4880.

2. Δ^1 -Циклопентенилпропиоловая кислота

В колбу помещают 2,4 г металлического натрия, 40—50 мл абсолютного ксилола и нагревают до кипения. После того как натрий расплавлен, быстрым и сильным встряхиванием колбы получают мелкоизмельченный натрий.

К раздробленному и охлажденному натрию в ксилоле добавляют 8 г Δ^1 -циклопентенилацетилена. Для начала реакции реакционную смесь нагревают до 90° , после чего температура самопроизвольно поднимается до 110° и выпадает осадок натриевого производного Δ^1 -циклопентенилацетилена. По охлаждении смеси в нее пропускают в течение двадцати часов ток сухого углекислого газа. Натриевую соль Δ^1 -циклопентенилпропиоловой кислоты экстрагируют водой.

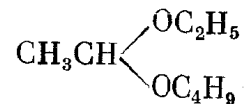
Водный раствор подкисляют разбавленной серной кислотой и экстрагируют Δ^1 -циклопентенилпропиоловую кислоту эфиром. Эфирный раствор сушат над прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют в вакууме в атмосфере углекислого газа. Δ^1 -Циклопентенилпропиоловая кислота остается в колбе в виде кристаллической массы. Выход кислоты 7 г (60% от теоретич.); т. пл. $139-140^\circ$ (из бензола).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский. Авт. свид. № 31017.
2. К. А. Оглоблин. ЖОХ, 1948, 18, 2153.

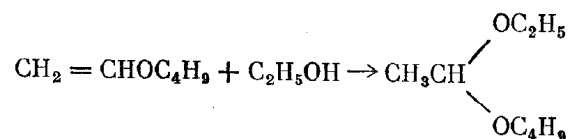
ЭТИЛБУТИЛАЦЕТАЛЬ

(1-этокси-1-бутоксиэтан)

 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$

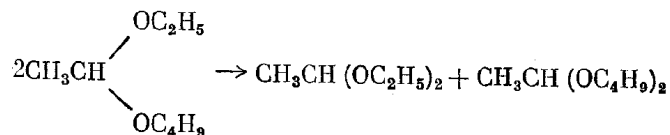
М. в. 146,22

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН



Этилбутилацеталь получен ранее [1] из α -хлорэтилбутилового эфира и этилата натрия с выходом около 15%. Указанный метод представляет собой двухстадийный процесс, требует получения нестойкого α -хлорэфира и алкоголятов, что делает его малодоступным.

Авторами разработан простой способ [2, 3] получения этилбутилацетали из винил-н.бутилового эфира и этилового спирта в присутствии в качестве катализатора следов концентрированной соляной, серной или фосфорной кислоты, либо нагреванием эквимолекулярной смеси винил-н.бутилового эфира и этилового спирта в автоклаве. Выход этилбутилацетали достигает 46% от теоретич. В качестве побочных продуктов реакции получают диэтил- и дибутилацетали, образующиеся в результате реакции диспропорционирования этилбутилацетали, протекающей по схеме:



Разработанный авторами метод представляет собой простой способ получения различных ацеталей ацетальдегида как симметричных, так и несимметричных, включая и непердельные ацетали.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Способ 1

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, ртутным затвором с механической мешалкой и термометром, помещают 100 г винил-н.бутилового эфира (примечание 1) и при постоянном перемешивании добавляют 46 г абсолютного этилового спирта, содержащего одну каплю концентрированной соляной кислоты. Температура реакционной смеси повышается до 98—99°.

Перемешивание продолжают до тех пор, пока температура не понизится до комнатной, и оставляют смесь на ночь, после чего ее нейтрализуют поташом и фильтруют.

После первой разгонки из колбы с ёлочным дефлегматором выделяют три фракции:

I фракция	т. кип.	95—105°
II	»	»	» 135—148°
III	»	»	» 180—185°

Каждую из этих фракций встряхивают с металлическим натрием и снова перегоняют.

После двукратной перегонки выделяют:

- 1) диэтилацеталь с т. кип. 103—104° 9,5 г (16% от теоретич.),
- 2) этилбутилацеталь с т. кип. 148—149° 65,7 г (45% от теоретич.),
- 3) дибутилацеталь с т. кип. 183,5—185° 17,4 г (20% от теоретич.).

Способ 2

В полулитровый вращающийся автоклав загружают 200 г винил-н.бутилового эфира и 92 г абсолютного этилового спирта и при постоянном вращении автоклава ведут реакцию при

100—120°, в течение 8—10 час. Получают 276 г почти бесцветной, подвижной, приятно пахнущей жидкости. Продукты реакции подвергают разгонке на колонке в 18—19 теоретических тарелок (примечание 2).

При разгонке продуктов реакции собирают следующие фракции:

Название	Т. кип.	Выход, г	Выход в % от теоретич.
1) Ацетальдегид	20,5	1,5	—
2) Азеотропная смесь спирта и диэтилацеталь . . .	73,8—74	54,5	—
3) Диэтилацеталь	103,7—104	28,3	24
4) Бутиловый спирт	118—119	4,0	—
5) Этилбутилацеталь	148—149	133,5	45,7
6) Дибутилацеталь	183—185	33,4	19,2

СВОЙСТВА

Этилбутилацеталь — бесцветная, легкоподвижная жидкость с приятным эфирным запахом. Растворим в эфире, бензоле, спирте, нерастворим в воде.

Под влиянием слабозагрязненных водных растворов минеральных кислот этилбутилацеталь гидролизуетсся с выделением ацетальдегида, этилового и бутилового спиртов. Т. кип. 148—149° при 760 мм; d_4^{20} 0,8312; n_D^{20} 1,3991.

Литературные данные [1]: т. кип. 58—60° при 28 мм; d_4^{20} 0,8285; n_D^{20} 1,39925.

Описанным методом получения этилбутилацетала без существенных изменений можно получить следующие ацетали (см. таблицу на стр. 158—161).

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Синтез и очистка винил-н-бутилового эфира, см. «Синтезы органических соединений», сб. I, стр. 23.

2. На колонке отгоняют фракции, кипящие ниже 120°. Остаток перегоняют из колбы с ёлочным дефлегматором при обыкновенном или уменьшенном давлении.

3. Смешанные ацетали могут быть получены также и при обратной комбинации виниловых эфиров и спиртов.

4. В результате диспропорционирования получаются также диизопрпилацеталь и дибутилацеталь. Общий выход ацеталей — 65,9% от теоретич.

5. В результате диспропорционирования получаются также дибутилацеталь и диизооктилацеталь. Общий выход ацеталей — 80,5% от теоретич.

6. Катализатор добавляется в смесь исходных веществ.

7. Диметилвинилэтилкарбинол легко полимеризуется, поэтому его необходимо перегонять непосредственно перед реакцией.

8. Смесь исходных веществ необходимо предварительно охладить до —12—14°. После добавления катализатора реакционную колбу охлаждают ледяной водой до охлаждения реакции.

9. Продукт реакции при хранении без стабилизатора (антиоксиданта) самопроизвольно полимеризуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Leimu, R. Vuorinen. Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A. Chem., 1946, № 19, 12; Ch. A., 1948, 42, 3316.
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн. ЖОХ, 1946, 16, 937.
3. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1948, 18, 1989.
4. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1948, 453.

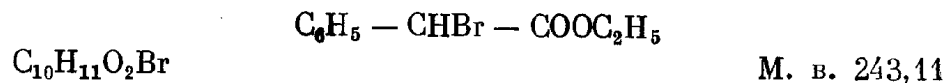
Ацетали

(к синтезу 56)

Ацетали	Структурная формула	Суммарная формула	Молекулярный вес	Исходные продукты	Выход, %	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Сп-сов	Примечание
А. Симметричные										
Диэтилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	118,17	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	92,8	103—104	0,8254	1,3820	1	—
Диизопропилацеталь .	$\text{CH}_3\text{CH}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$	146,22	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_3\text{H}_7\text{-изо} +$ $+ (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	68,7	125—128	0,8142	1,3882	1	—
Дибутилацеталь . . .	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.})_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$	174,28	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-н.} +$ $+ \text{C}_4\text{H}_9\text{OH-н.}$	81,2	184—186	0,8267	1,4090	1	—
» . . .	Та же	Та же	174,28	Те же	84,9	184—186	0,8267	1,4090	2	—
Б. Смешанные										
Метилэтилацеталь . .	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$	104,40	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5 +$ $+ \text{CH}_3\text{OH}$	60,0	84,5—85,5	0,8264	1,3765	1	—
Этилизопропилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$	132,20	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5 +$ $+ (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	68,2	116—118	0,8144	1,386	1	3
Этилизобутилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$	146,22	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5 +$ $+ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	65,6	155—158	0,8216	1,3840	1	3
Метилбутилацеталь . .	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.} \end{cases}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$	132,20	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-н.} +$ $+ \text{CH}_3\text{OH}$	50,0	130—131,5	0,8370	1,3890	1	3
Проилбутилацеталь . .	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OC}_3\text{H}_7\text{-н.} \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.} \end{cases}$	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$	160,25	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-н.} +$ $+ \text{C}_3\text{H}_7\text{OH-н.}$	57,3	160—165	0,8292	1,4038	1	3
Изопропилбутилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.} \end{cases}$	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$	160,25	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-н.} +$ $+ (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	74,5	156—156,5	0,8233	1,3998	1	3
»	Та же	Та же	160,25	Те же	41,3	156—157	0,8239	1,3998	2	3,4
Изобутилбутилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.} \end{cases}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$	174,28	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-н.} +$ $+ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	91,2	74—76 (18 мм)	0,8235	1,4062	1	3
Бутилтретичнобутил- ацеталь	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OC}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.} \end{cases}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$	174,28	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-н.} +$ $+ (\text{CH}_3)_3\text{COH}$	60,9	64—65 (13 мм)	0,8250	1,4068	1	3
Бутилизоамилацеталь .	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.} \end{cases}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$	188,30	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-н.} +$ $+ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	44,5	135—138 (112 мм)	0,8313	1,4120	1	3
Бутилгептилацеталь . .	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OC}_7\text{H}_{15}\text{-н.} \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.} \end{cases}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2$	216,35	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-н.} +$ $+ \text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH-н.}$	25,5	130—130,5 (20 мм)	0,8397	1,4210	1	3
Бутилизооктилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH}\begin{cases} \text{OC}_8\text{H}_{17}\text{-изо} \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.} \end{cases}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2$	230,38	$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-н.} +$ $+ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH-изо}$	35,5	158—160 (35 мм)	0,8264	1,4235	1	3
»	Та же	Та же	230,38	Те же	43,5	—	—	—	2	3,5

Ацетали	Структурная формула	Суммарная формула	Молекулярный вес	Исходные продукты	Выход %	Т. кип. °C	d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{C_{10}}{C_{00}}$	Примечание
Бутилнонилацеталь . .	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{н.} \\ \text{OC}_9\text{H}_{19} - \text{н.} \end{cases}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2$	244,41	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH} - \text{н.}$	44,0	162—164 (26 мм)	0,8288	1,4260	1	3
Бутилциклогексилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_{11} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{н.} \end{cases}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	200,31	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	37,0	123—125 (26 мм)	0,8957	1,4415	1	3
Бутилфенилацеталь . .	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{н.} \end{cases}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$	194,26	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	81,6	107—107,5 (9 мм)	0,9588	1,4830	1	—
Бутил-β-нафтилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}_{10}\text{H}_7 - \beta \\ \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{н.} \end{cases}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$	244,32	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} - \beta$	90,3	163—165 (9 мм) 187—187,5 (16 мм)	1,0543	1,5548	1	—
В. Смешанные непредельные [4]										
Аллилбутилацеталь . .	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OCH CH}=\text{CH}_2 \\ \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{н.} \end{cases}$	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	158,23	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$	83,5	162—165	0,8456	1,4140	1	3
2-(Этинил)-изопропилбутилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{н.} \end{cases}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	184,27	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	89,3	181—182	0,8579	1,4190	1	6
2-(Винилэтинил)-изопропилметилацеталь . .	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	168,23	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{CH}_2 = \text{CHC}\equiv\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	88,8	43—45 (3,5 мм) 36,7—37,2 (2 мм)	0,8924	1,4530	1	6,7,8,9
2-(Винилэтинил)-изопропилэтилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$	182,25	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{CH}_2 = \text{CHC}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	90,6	51,2—51,5 (3 мм)	0,8865	1,4520	1	6,7,9
2-(Винилэтинил)-изопропилбутилацеталь . .	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{н.} \end{cases}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$	210,31	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{CH}_2 = \text{CHC}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	73,0	103—105,5 (13 мм)	0,8727	1,444	1	6,7,9
2-(Винилэтинил)-изопропилизобутилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$	210,31	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + \text{CH}_2 = \text{CHC}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	86,3	78,6—79,2 (5,5 мм) 59,6—60 (2 мм)	0,8678	1,4475	1	6,7,9
Бутиллинапилацеталь	$\text{CH}_3\text{CH} \begin{cases} \text{OC}_{10}\text{H}_{17} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 - \text{н.} \end{cases}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	254,40	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9 - \text{н.} + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$	56,0	146—158 (28 мм)	0,8679	1,4498	1	6

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР α -БРОМФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ



В. М. РОДИОНОВ, Н. Н. СУВОРОВ,
К. С. МИХАЙЛОВ



Получение этилового эфира α -бромфенилуксусной кислоты по методу Зелинского — Фольгарда — Геля было впервые осуществлено Аншютцем [1]. Однако данное им описание методики слишком лаконично и при многократном повторении синтеза выход этилового эфира α -бромфенилуксусной кислоты не превышает 40%.

Описываемая ниже методика получения этилового эфира α -бромфенилуксусной кислоты [2] позволяет получать его с очень хорошим выходом.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Смесь 275 г фенилуксусной кислоты и 15 г красного фосфора растирают в ступке, сушат в эксикаторе над безводным хлористым кальцием в течение нескольких суток и затем помещают в двухлитровую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, конец которого через хлоркальциевую трубку соединен со склянками с водой для поглощения бромистого водорода. При встряхивании колбы из капельной воронки по каплям прибавляют 200 г (65 мл) брома, высушенного встряхиванием с серной кислотой. Затем реакционную смесь нагревают вначале осторожно, а затем на кипящей водяной бане, и одновременно при встряхивании колбы прибавляют по каплям еще 320 г (103 мл) брома. После прибавления всего количества брома нагревание

продолжают еще 2,5 часа. Конец реакции определяют по исчезновению паров брома в обратном холодильнике. По охлаждении к реакционной смеси прибавляют постепенно 200 мл абсолютного спирта и смесь оставляют на ночь. Затем реакционную смесь нагревают на кипящей бане еще один час.

Содержимое колбы выливают в воду, α -бромфенилуксусный эфир высаливают поваренной солью и отделяют, а водный слой экстрагируют два раза хлороформом (см. примечание). Хлороформенные вытяжки объединяют с основной массой продукта, фильтруют на фарфоровой воронке под вакуумом для удаления смолы, промывают водой, два раза 5%-ным раствором соды, опять водой и сушат над безводным сульфатом натрия. Хлороформ отгоняют при уменьшенном давлении (водоструйный насос). Остаток дважды перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 103—104° при 2 мм. Выход α -бромфенилуксусного эфира 365 г (75% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Этиловый эфир α -бромфенилуксусной кислоты — бесцветная жидкость, при хранении несколько желтеющая. Обладает довольно приятным запахом, но вызывает сильное слезотечение. Т. кип. 103—104° при 2 мм; 141—142° при 10 мм; d_4^{20} 1,386; n_D^{20} 1,5395.

Литературные данные: т. кип. 143—146° при 10 мм, 145—148° при 15 мм [3]; 175° при 25 мм; d_4^{20} 1,4153 [4].

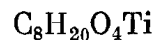
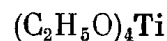
ПРИМЕЧАНИЕ

В случае образования эмульсии жидкость фильтруют на фарфоровой воронке под вакуумом.

ЛИТЕРАТУРА

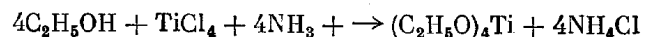
1. R. Anschütz. Lieb. Ann., 1907, 354, 127.
2. Н. Н. Суворов. Кандидатская диссертация «Синтетические исследования в области алкалоидов чистотела (*Chelidonium majus* L.)». Москва, ИОХ АН СССР, 1950.
3. Ю. С. Залькинд, А. В. Басков. ЖРХО, 1914, 46, 476.
4. C. Hell, S. Weinzwieg. Ber., 1895, 28, 2447.

ЭТИЛОРТОТИТАНАТ



М. в. 228,14

О. В. НОГИНА, А. В. БЕЛЯВСКИЙ



Алкилортотитанаты могут быть получены действием четыреххлористого титана на соответствующие алкоголяты натрия [1]. По кратким данным некоторых патентов [2] алкилортотитанаты получают при действии четыреххлористого титана на спирты в присутствии аминов. Однако, по указанию Спира [3], получение ортоэфиров последним путем невозможно.

Предлагаемый метод основан на взаимодействии четыреххлористого титана с этиловым спиртом в присутствии аммиака и отличается высоким выходом продукта [4].

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью на 1500 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным с осушительной колонкой, наполненной пятиокисью фосфора, помещают 600 мл абсолютного этилового спирта. При охлаждении колбы и перемешивании постепенно добавляют из капельной воронки, соединенной с хлоркальциевой трубкой 142 г (0,75 г-моля), четыреххлористого титана. После этого капельная воронка заменяется газоводной трубкой и реакционная смесь при охлаждении на ледяной бане и перемешивании насыщается сухим аммиаком до достижения привеса реакционной массы 51 г (3 г-моля). Аммиак сушится пропусканием его через три колонки, наполненные кусками твердой щелочи. Далее реакционная масса быстро переносится на воронку со стеклянным фильтром. Вы-

павший хлористый аммоний отфильтровывают. Фильтрование производят без доступа влаги воздуха, для чего воронку соединяют с осушительной колонкой, другую осушительную колонку помещают между склянкой для отсасывания и водоструйным насосом. От раствора отгоняют спирт, при этом выпадает белый осадок, который вновь отфильтровывают, как описано выше. После окончательной отгонки остатков этилового спирта (см. примечание) продукт перегоняют в вакууме.

Т. кип. этилортотитаната 130—132° при 2 мм. Выход 115—120 г (67—70% от теоретич.).

Операции перегонки ведут без доступа влаги воздуха, для чего капилляр для ввода воздуха в перегонную колбу соединяют с системой осушительных колонок. Впуск воздуха в прибор по окончании перегонки производят через указанную систему осушителей.

СВОЙСТВА

Этилортотитанат представляет собой бесцветную жидкость со слабым фруктовым запахом. Гигроскопичен и легко гидролизуется влагой воздуха. Термически весьма стоек и перегоняется при атмосферном давлении без разложения при 236—237°.

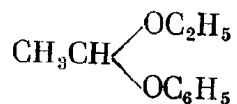
ПРИМЕЧАНИЕ

Отгонанный спирт может быть без дальнейшей сушки или очистки вновь употреблен для синтеза этилортотитаната.

ЛИТЕРАТУРА

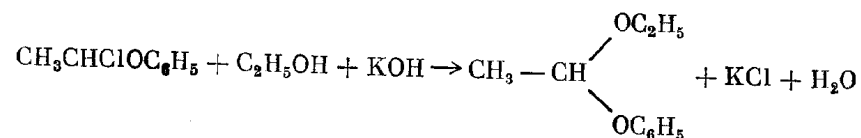
1. F. Bischoff, H. Adkins. J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 256; D. W. MacCormac, H. Adkins. J. Am. Chem. Soc., 1928, 50, 1938.
2. Франц. пат. 818570; Zbl., 1937, II, 4102; Голл. пат. 44107; Zbl., 1939, I, 1856.
3. R. J. Speer. J. Org. Chem., 1949, 14, 655.
4. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1950, 327.

ЭТИЛФЕНИЛАЦЕТАЛЬ

C₁₀H₁₄O₂

М. в. 166,21

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА



В литературе имеется лишь патентное указание [1] о получении этилфенилацетала из винилэтилового эфира и фенола. Метод, описываемый нами [2], основан на взаимодействии α-хлорэтилфенилового эфира с этиловым спиртом и щелочью и дает возможность получить смешанный ацеталь с хорошим выходом.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

К раствору 8,5 г едкого кали в 75 мл абсолютного этилового спирта в трехгорлой колбе объемом в 250 мл, снабженной обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой при перемешивании и охлаждении до 5—7°, прибавляют по каплям 23,5 г α-хлорэтилфенилового эфира [3]; т. кип. 97—98° при 24 мм, d_4^{20} 1,1150, n_D^{20} 1,5225 (см. примечание).

После прибавления эфира перемешивание продолжают в течение двух часов, после чего реакционную смесь оставляют стоять на ночь. На следующий день отфильтровывают кристаллический осадок хлористого калия (10,5 г). Фильтрат подвергают двукратной вакуумной разгонке и собирают этилфенилацеталь с т. кип. 70—71° при 4 мм; d_4^{20} 0,9940, n_D^{20} 1,4936. Выход 20 г (87% от теоретич.).

ПРИМЕЧАНИЕ

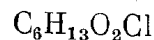
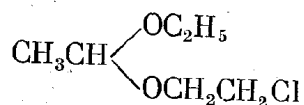
Для предохранения от гидролитического разложения α-хлорэтилфенилового эфира обратный холодильник и капельную воронку закрывают пробками, снабженными хлоркальциевыми трубками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. 566033; англ. пат. 352474; Zbl., 1931, II, 2756.
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. ЖОХ, 1950, 20, 1326.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. Синтезы органических соединений, сб. I, М.—Л., изд. АН СССР, 1950, стр. 156.

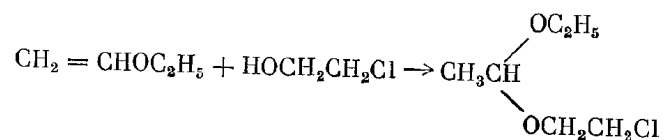
ЭТИЛ-β-ХЛОРЕТИЛАЦЕТАЛЬ

(1-этоксн-1-(β-хлорэтоксн)-этан)



М. в. 152,62

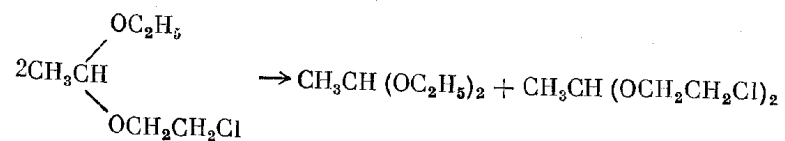
М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН



Синтез этил-β-хлорэтилацетала описан ранее в патентном сообщении [1]. Он заключается во взаимодействии винилэтилового эфира с этиленхлоргидрином в растворителях (не указано каких) в присутствии минеральных кислот в качестве катализаторов и при нагревании. Выход не указан.

Авторами настоящего синтеза был разработан метод получения этил-β-хлорэтилацетала из тех же исходных веществ, исключая необходимость применения растворителей и внесения катализаторов [2]. Выход этил-β-хлорэтилацетала 45—47%. Наряду с этил-β-хлорэтилацеталем получены побочные продукты: диэтилацеталь 15—17% и ди-β-хлорэтилацеталь 26—29% от теоретич.

Побочные продукты реакции образуются в результате диспропорционирования этил-β-хлорэтилацетала по схеме:



В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой с ртутным затвором и термометром, помещают 161 г (2 г-моля) свежеперегнанного этиленхлоргидрина с т. кип. 127,5—128°, n_D^{20} 1,4407 (см. примечание) и к нему при постоянном перемешивании в течение трех часов добавляют по каплям 144 г (2 г-моля) винилэтилового эфира с т. кип. 35°, 9; d_4^{20} 0,7533; n_D^{20} 1,3778.

При этом наблюдается повышение температуры на 20—30°. Смесь оставляют на 10—12 часов и затем подвергают разгонке в вакууме в токе сухого азота.

Выделяют следующие три фракции:

- 1-я: т. кип. 19,5—33° при 15 мм . . . 50 г
 2-я: » » 75—77° при 32—31 мм . . . 142 »
 3-я: » » 122—122°,5 при 30 мм 88 »

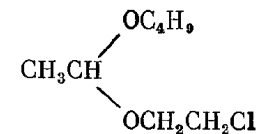
1-я фракция после обработки металлическим натрием и перегонки при атмосферном давлении представляет собой чистый диэтилацеталь с т. кип. 102—104°. Выход 39 г.

2-я фракция — этил-β-хлорэтилацеталь (выход 46,5%) и 3-я фракция — ди-β-хлорэтилацеталь. Для дополнительной очистки эти вещества повторно перегоняют в вакууме в токе сухого азота.

СВОЙСТВА

Этил-β-хлорэтилацеталь — бесцветная, легкоподвижная жидкость с эфирным, немного резким запахом. Т. кип. 71,8—72° при 28 мм, 23,2—23°,8 при 2 мм; d_4^{20} 1,0191; n_D^{20} 1,4216.

Этим же методом из винил-н.бутилового эфира и этиленхлоргидрина получают бутил-β-хлорэтилацеталь



с выходом 66,8% и в качестве побочных продуктов дибутилацеталь $\text{CH}_3\text{CH} (\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ с выходом 8,3% и ди-β-хлорэтилацеталь $\text{CH}_3\text{CH} (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ с выходом 12,7%.

Бутил-β-хлорэтилацеталь имеет следующие физические константы: т. кип. 70—71° при 3 мм; 55—56° при 2 мм; d_4^{20} 0,9838; n_D^{20} 1,4289.

П Р И М Е Ч А Н И Е

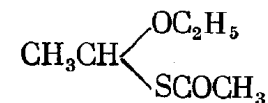
Этиленхлоргидрин очищался многократной перегонкой. Не исключено при этом содержание в нем следов хлористого водорода, катализирующего реакцию.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. 352474; Zbl., 1931, II, 2756.
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, А. К. Горбань. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1949, 212.

61

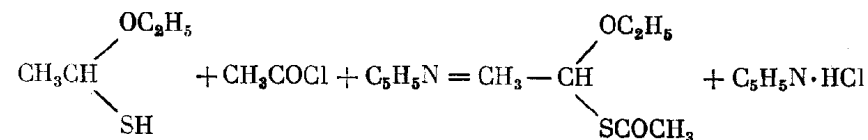
1-ЭТОКСИ-1-АЦЕТИЛМЕРКАПТОЭТАН



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$

М. в. 148,23

Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ,
Э. С. ШАПИРО



Синтез 1-этоксиг-1-ацетилмеркаптоэтана описан авторами впервые [1]. Метод заключается в ацетилировании α-этоксиг-этилмеркаптана хлористым ацетилом в присутствии избытка пиридина.

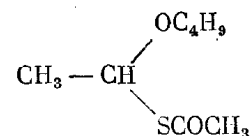
О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

8,5 г свежеперегнанного α-этоксиг-этилмеркаптана (примечание 1) растворяют в 20 г сухого пиридина (примечание 2) и охлаждают снегом с солью до —5°. При интенсивно работающей мешалке добавляют из капельной воронки 9 г свежеперегнанного хлористого ацетила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5°. Немедленно выпадает белый осадок хлоргидрата пиридина. После окончания приливания хлористого ацетила перемешивание продолжают еще полчаса и реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Разбавляют реакционную смесь эфиром и водой, водный слой экстрагируют эфиром, объединенные эфирные вытяжки промывают водой для удаления пиридина и сушат сульфатом натрия или магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме и получают 7,6 г 1-этоксиг-1-ацетилмеркаптоэтана с т. кип. 60—63,5° при 17 мм (64% от теоретич.).

1-Этоксиг-1-ацетилмеркаптоэтан — вязкая бесцветная жидкость со слабым запахом, слегка напоминающим запах меркаптана. Устойчив при перегонке, хранении и действии кислот. Т. кип. 62—62°,5 при 18 мм; n_D^{20} 1,4556; d_4^{20} 1,004.

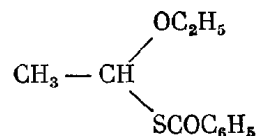
Этим же методом могут быть получены не описанные ранее в литературе ацильные производные α -алкоксиэтилмеркаптанов:

1. 1-Бутоксиг-1-ацетилмеркаптоэтан



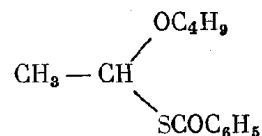
из α -бутоксиг-1-ацетилмеркаптана [1, 2] и хлористого ацетила в избытке пиридина [1]. Выход 73% от теоретич., т. кип. 78—78°,5 при 7 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,9664.

2. 1-Этоксиг-1-бензоилмеркаптоэтан



из α -этоксиг-1-ацетилмеркаптана и хлористого бензоила в избытке пиридина. Выход 55—56% от теоретич. Вязкая жидкость слабо желтого цвета. Т. кип. 120—120°,5 при 4 мм; n_D^{20} 1,5472; d_4^{20} 1,0891.

3. 1-Бутоксиг-1-бензоилмеркаптоэтан



из α -бутоксиг-1-ацетилмеркаптана [1, 2] и хлористого бензоила в избытке пиридина. Выход 36—40% от теоретич. Очень вязкая жидкость слабо желтого цвета, т. кип. 139—140° при 4 мм; n_D^{20} 1,5346; d_4^{20} 1,0492.

1. α -Этоксиг-1-ацетилмеркаптан может быть получен из винилэтилового эфира и сероводорода [1, 2].

Ввиду большой нестойкости α -этоксиг-1-ацетилмеркаптана рекомендуется синтезировать его непосредственно перед употреблением [2].

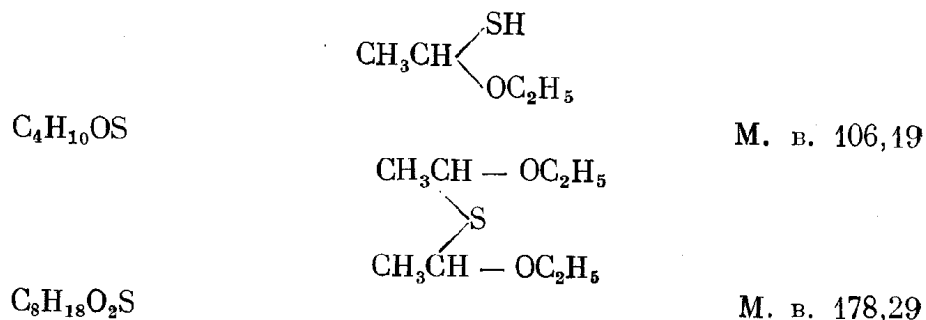
2. Необходимо применять избыток пиридина, чтобы предохранить α -этоксиг-1-ацетилмеркаптан от распада под влиянием выделяющегося хлористого водорода.

ЛИТЕРАТУРА

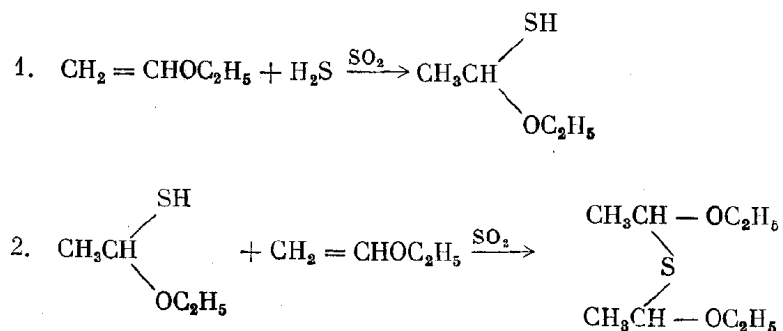
1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1951, 284.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро. Настоящий сборник, стр. 174.

**α-ЭТОКСИЭТИЛМЕРКАПТАН
и α, α'-ДИЭТОКСИДИЭТИЛСУЛЬФИД**

(1-ЭТОКСИЭТАНТИОЛ)



М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА,
Э. С. ШАПИРО



Синтез α-этоксиптилмеркаптана описан авторами впервые [1]. α,α'-Диэтоксидиэтилсульфид был синтезирован ранее Манном и Поном [2] действием этилата натрия на α,α'-дихлордиэтилсульфид.

Предлагаемый метод [1] синтеза α-этоксиптилмеркаптана и α,α'-диэтоксидиэтилсульфида основан на катализированной следами сернистого газа реакции между жидким сероводородом

и винилэтиловым эфиром. Образующийся α-этоксиптилмеркаптан частично присоединяется к винилэтиловому эфиру с образованием α,α'-диэтоксидиэтилсульфида.

Отличительная черта метода заключается в том, что катализатором служит сернистый газ, образующийся в результате окисления сероводорода в момент запаивания ампулы.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Для получения меркаптана и сульфида (примерно, с равным выходом) поступают следующим образом.

В ампулу, снабженную надетой на пробках муфтой с подводящей (примечание 1) и отводящей газ трубками, вносят 20 г свежеперегнанного винилэтилового эфира с т. кип. 35,5—36°.

Сероводород из аппарата Киппа поступает через систему промывных склянок, наполненных водой, и трубок с хлористым кальцием и фосфорным ангидридом.

Отводная трубка соединена с атмосферой через систему осушительных трубок, оканчивающуюся склянкой для счета пузырьков.

Воздух из системы вытесняют сильным током сероводорода (10—15 мин.), после чего нижний конец ампулы опускают в сосуд Дьюара с жидким азотом (примечание 2). Глубиной погружения ампулы регулируют скорость конденсации сероводорода, добиваясь возможно большей скорости сжижения газа при постоянном слабом токе отходящих газов (примечание 3).

По достижении привеса в 28—28,5 г (3 г-моля сероводорода на г-моль эфира) ток сероводорода выключают, ампулу вынимают из Дьюаровского сосуда и быстро запаивают в токе медленно испаряющегося сероводорода. Для успешного синтеза ампула перед запайкой не должна быть переохлаждена, и в момент запайки в месте соприкосновения сероводорода с воздухом должна наблюдаться слабая вспышка. Ампулу для проведения реакции помещают на 20—24 часа в автоклав под давлением 15—16 атм. азота или водорода (примечание 4). Перед вскрытием ампулы ее содержимое замораживают жидким

азотом (примечание 5). По вскрытии ампулы избыточный сероводород испаряют, реакцию смесь переносят в перегонную колбу и удаляют растворенный сероводород в вакууме (50—60 мм) на холоду. Меркаптан и сульфид разделяют перегонкой в вакууме, улавливая летучие продукты в охлажденной до -40° змеевиковой ловушке. При перегонке получают:

- 1) в охлажденной до -40° ловушке — диэтилацеталь, 0,9 г;
- 2) α -этоксипропилмеркаптан, т. кип. $38-39^\circ$ при 65 мм, 12,6 г (47% от теоретич.);
- 3) т. кип. $55-58^\circ$ при 4,5 мм, 0,8 г;
- 4) α, α' -диэтоксидипропилсульфид, т. кип. $58,2-58^\circ, 6$ при 4 мм, 10,8 г (46,9% от теоретич.). Кристаллический остаток — тритиоацетальдегид 0,5 г.

В тех же условиях, но при других соотношениях получают из:

- а) 0,7 моля H_2S на 1 моль винилэтилового эфира — 5% α -этоксипропилмеркаптана и 73—74% α, α' -диэтоксидипропилсульфида;
- б) 1,3 моля H_2S на 1 моль винилэтилового эфира — 25% α -этоксипропилмеркаптана и 70% α, α' -диэтоксидипропилсульфида;
- в) 5,8 молей H_2S на 1 моль винилэтилового эфира — 50—52% α -этоксипропилмеркаптана и 30—32% α, α' -диэтоксидипропилсульфида.

СВОЙСТВА

α -Этоксипропилмеркаптан представляет бесцветную весьма летучую жидкость с неприятным запахом, напоминающим запах жженой резины. Дает яркочерное окрашивание с азотистой кислотой и желтый осадок с сулемой в спиртовом растворе. При хранении и особенно при действии кислот и щелочей распадается с образованием тримера тиоацетальдегида и этилового спирта [1]. Т. кип. $38,6-38^\circ, 8$ при 63 мм; n_D^{20} 1,4378; d_4^{20} 0,9160.

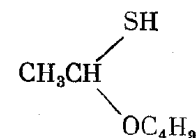
α, α' -Диэтоксидипропилсульфид — бесцветная жидкость с камфарным запахом. С сулемой в спирте не дает устойчивого комплексного соединения, но реагирует с выделением соляной кислоты и образованием желтого осадка. В кислой среде распадается с количественным образованием тримера тритиоацеталь-

дегида и диэтилацеталь [1]. Т. кип. $56,5-56^\circ, 9$ при 4,2 мм; n_D^{20} 1,4488; d_4^{20} 0,9425.

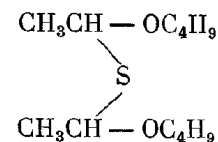
Литературные данные [2]: т. кип. $87-87^\circ, 2$ при 21 мм.

* * *

Этим же методом без существенных изменений можно синтезировать: α -бутоксипропилмеркаптан



и α, α' -дипропилоксиэтилсульфид



исходя из винилпропилового эфира и жидкого сероводорода [1].

Применяя реагенты в различных соотношениях, получают следующие выходы:

из 1 г-моля эфира и 1,3 г-молей H_2S 28—29% (от теоретич.) меркаптана и 65—66% (от теоретич.) сульфида;

из 1 г-моля эфира и 1,7 г-молей H_2S 33—34% меркаптана и 63—64% сульфида;

из 1 г-моля эфира и 2,8 г-молей H_2S 47—48% меркаптана и 38—39% сульфида;

из 1 г-моля эфира и 10,3 г-молей H_2S 60% меркаптана и 12—13% сульфида.

После отгонки меркаптана сульфидную фракцию разбавляют в 2—3 раза серным эфиром, промывают 10%-ным водным раствором щелочи и водой, сушат прокаленным сульфатом натрия и перегоняют (примечание 5).

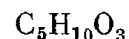
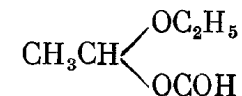
α -Бутоксипропилмеркаптан имеет т. кип. $52,2-53^\circ, 0$ при 20,5 мм; $48,2-48^\circ, 3$ при 16 мм; n_D^{20} 1,4428; d_4^{20} 0,8984.

Т. кип. α, α' -дипропилоксиэтилсульфида $96,5-96^\circ, 7$ при 2,2 мм; $101,5-101^\circ, 7$ при 3,9 мм; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9124.

Как меркаптан, так и сульфид склонны к реакциям распада с выделением тримерного тиоацетальдегида [1].

α -ЭТОКСИЭТИЛФОРМИАТ

(1-формокси-1-этоксигетан)



М. в. 118,13

Н. А. ГЕРШТЕЙН, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ



α -Этоксигетилформиат получен нами впервые [1]. Позднее его синтез был описан М. Г. Воронковым [2], применившим катализатор. Предлагаемый авторами метод заключается во взаимодействии винилэтилового эфира с муравьиной кислотой при пониженной температуре. Выход этоксигетилформиата выше 90% от теоретич.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой с ртутным затвором и термометром, помещают 72 г (1 г-моль) винилэтилового эфира и охлаждают его до -5 — -10° . При постоянном охлаждении и помешивании добавляют по каплям 46 г (1 г-моль) свежеперегнанной муравьиной кислоты (т. кип. 100 — 101°). Температура постепенно повышается до $+11^\circ$. По добавлении всего количества муравьиной кислоты перемешивание продолжают в течение двух-трех часов, затем смесь оставляют на ночь. Продукты реакции подвергают разгонке в вакууме в токе сухого азота. Получают 109,4 г (92% от теоретич.) этоксигетилформиата с т. кип. 38 — 39° при 34 мм.

1. Подводящая газ трубка вводится через отверстие ампулы и оканчивается на 6—8 см выше поверхности жидкости.

2. Для полной безопасности опыта рекомендуется работать в ампулах объемом в 150—200 мл из хорошего термостойкого стекла (например, молибденового). Из жидких газов для охлаждения рекомендуется применять только жидкий азот, а не жидкий воздух или жидкий кислород ввиду известной взрывоопасности последних. Можно пользоваться для охлаждения также сухим льдом в растворе ацетона или серного эфира, но в последнем случае конденсация необходимого количества H_2S потребует более продолжительного времени.

3. Отходящий ток газа гарантирует систему от попадания в нее влаги из атмосферы.

4. Хорошо запаиваемые ампулы из молибденового стекла легко выдерживают 15 атм.—давление, при котором сероводород сжимается при комнатной температуре и которое, следовательно, осуществляется внутри ампулы. Применение внешнего давления предохраняет ампулу от разрыва в момент реакции, когда внутреннее давление может повыситься в связи с повышением температуры.

Вынимая ампулу из автоклава, соблюдают все меры предосторожности, рекомендуемые при работе с ампулами, имеющими внутреннее давление.

5. Для охлаждения ампулы можно пользоваться смесью ацетона и твердой углекислоты. В этом случае ампулу, охлажденную до температуры не выше минус 75° , вскрывают, не вынимая ее из охлаждающей смеси.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1951, 284.
2. F. G. Mann, W. J. Pore. J. Chem. Soc., 1923, 123, 1178.

СВОЙСТВА

α -Этоксипропиоформиат — бесцветная, летучая, легкоподвижная жидкость с эфирным, но резким запахом. Неустойчив при разгонке при нормальном давлении. При встряхивании с водой разлагается на уксусный альдегид, муравьиную кислоту и спирт. Т. кип. 38,5—39° при 34 мм; d_4^{20} 0,9751; n_D^{20} 1,3874.

По этому методу без существенных изменений получают α -(н.бутокси)-этилформиат $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{COOH}$ с выходом 85,7% (от теоретич.); т. кип. 72,2—72°,5 при 35 мм; d_4^{20} 0,9272; n_D^{20} 1,4020.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 1948, 18, 1989.
2. М. Г. Воронков. ЖОХ, 1949, 19, 293.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ К СБОРНИКАМ I и II

4,4'-Азоксипропионол	II, 5
4,4'-Азоксифенетол	II, 8
β -Аланин	I, 5
Аллилбутилацеталь	II, 160
Аллилортогитанат	II, 10
Аминометилфосфиновая кислота	II, 12
3-Амилциклопентен-1	I, 22
β -Аминоэтилпропиолацеталь	II, 16
β -Аминоэтилпропиолацеталь	II, 15
β -Ацетил- β -декалол (транс-форма)	II, 123, 125
α -Бензилоксиэтилметакрилат	II, 23
Бензилмеркаптан	I, 10
Борфторид дифенилиодония	I, 142
Бромтрихлорметан	II, 18
α -Бромэтилбутиловый эфир	I, 157
α -Бромэтилметиловый эфир	I, 157
α -Бромэтиловый эфир	I, 157
α -Бромэтилфениловый эфир	I, 157
Бутан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота	I, 13
Бутилгептилацеталь	II, 158
Бутилгептилхлорацеталь	II, 20
Бутилдецилформаль	I, 16
Бутилизоамилацеталь	II, 158
Бутилизооктилацеталь	II, 158
Бутиллинаилацеталь	II, 160
Бутил- β -нафтилацеталь	II, 160
Бутилнонилацеталь	II, 160
Бутилоксиметиловый эфир фенилуксусной кислоты	I, 18
Бутилоксиметилацетат	I, 18
Бутилоксиметилбензоат	I, 18
Бутилоксиметилкапроат	I, 18
Бутилоксиметилбутират	I, 17
Бутилоктилформаль	I, 15
Бутилтретичнобутилацеталь	II, 158
Бутилфенилацеталь	II, 160

Бутил-β-хлорэтилацеталь	II, 169
Бутилциклогексилацеталь	II, 160
3-Бутилциклопентен-1	I, 19, 22
1-Бутокси-1-ацетилмеркаптоэтан	II, 172
1-Бутокси-1-бензоилмеркаптоэтан	II, 172
α-н. Бутоксизтилацетат	II, 25
α-н. Бутоксизтилизобутират	II, 29
α-н. Бутоксизтилизовалерат	II, 29
α-н. Бутоксизтилмеркаптан	II, 177
α-н. Бутоксизтилметакрилат	II, 22
α-н. Бутоксизтиловый эфир молочной кислоты	II, 31
Винил-β-аминоэтиловый эфир	II, 33
Винилбензиловый эфир	II, 35
Винил-н. бутиловый эфир	I, 23
Винилгваяциловый эфир	II, 37
Винилизоамиловый эфир	*I, 26
Винилизобутиловый эфир	I, 26
N-Винил-ε-капролактан	II, 44
Винилметакрезилловый эфир	II, 49
Винилметиловый эфир	I, 27
Виниловый эфир молочной кислоты	II, 46
Винилортокрезилловый эфир	II, 49
Винилпаракрезилловый эфир	II, 50
Винил-н. пропиловый эфир	I, 26
Винилфениловый эфир	II, 48
Винилциклогексильный эфир	II, 36
Винилэтиловый эфир	I, 26
Винилэтиловый эфир этиленгликоля	II, 51
Винилэтилсульфид	II, 54
2-Винилэтилизопропилбутилацеталь	II, 160
2-Винилэтилизопропилметилацеталь	II, 160
2-Винилэтилизопропилэтилацеталь	II, 160
2-Винилэтилизопропилзобутилацеталь	II, 160
Вторичный бутилциклопентан	I, 99
3-Вторичнобутилциклопентен-1	I, 22
Гексаметилендиамин	I, 29
Гексаметилендиаминадипат	I, 32
Гексагидробензальдегид	II, 57
Гексен-1	I, 39
Гентизиновая кислота	II, 61
Гептен-1	I, 34
3-Гексилциклопентен-1	I, 22
3-Гептилциклопентен-1	I, 22
Гетероауксин	II, 63
Гидроокись триметилфениламмония	I, 7

Гидроокись фенилртути	II, 72
Гидринден	II, 70
Глицидный эфир	II, 58
d, l-Глутаминовая кислота	II, 74, 77
Двухлористое дифенилолово	I, 41
β-Декалон (транс-форма)	II, 124
Декаметилендиамин	I, 43
Децилоксиметилацетат	I, 18
Децилоксиметилкапронат	I, 18
Диамилформаль	I, 16
1,3-Дибромбутан	II, 79
α, β-Дибромэтилметиловый эфир	II, 81
Дибутилацеталь	II, 158
Дибутилформаль	I, 16
Дибутилхлорацеталь	II, 21, 91
Дибутоксидиметиленсульфид	I, 46
α, α'-Дибутоксидиэтилсульфид	II, 177
Дивиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля	II, 85
Дивиниловый эфир этиленгликоля	II, 39
Ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-кетон	I, 47
Ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-метан	I, 49
Ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-тиокетон	I, 51
Дидецилформаль	I, 16
Диизоамилформаль	I, 16
Диизоамилхлорацеталь	II, 21
Ди-α-изобутоксизтиловый эфир диэтанолamina	II, 16
Диизопропилацеталь	II, 158
Диизопропилхлорацеталь	II, 91
Ди-α-изопропоксиэтиловый эфир диэтанолamina	II, 17
9,10-Диметилантрацен	I, 54
9,10-Диметил-1,2-бензантрацен	I, 56
4,4-Диметилгексен-1	I, 58
Диметилмалоновая кислота	II, 88
1,4-Диметил-1-(1'-оксициклогексил)-2-пентин-1,4-диол	II, 131
2,4-Диметилпиррол	I, 63
2,4-Диметилтетрагидрофуран	I, 140
Диметилхлорацеталь	II, 90
1,3-Диметилциклопентан	I, 65
2,4-Диметилциклопентен-1	I, 66
2,4-Диметилциклопентанол-1	I, 66
Димиристилформаль	I, 71
Динитрил адипиновой кислоты	I, 72
Динитрил себадиновой кислоты	I, 75, 43
Дионилформаль	I, 16
2,4-Ди-(1'-оксициклогексил)-3-бутин-2-ол	II, 131

Диоктилформаль	I, 16
Дифениламид ацетоуксусной кислоты	I, 77
Дихлорангидрид адипиновой кислоты	I, 79
Дихлорангидрид транс- Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты	I, 81
α,β -Дихлордиэтиловый эфир	I, 83
2,4-Дихлорстирол	II, 92
α,β -Дихлорэтилбутиловый эфир	I, 85
α,β -Дихлорэтилизеоамиловый эфир	I, 85
α,β -Дихлорэтилизопропиловый эфир	I, 85
α,β -Дихлорэтилметилловый эфир	I, 87
Диэтилацеталь	II, 158
Диэтиловый эфир α -ацетоглутаровой кислоты	II, 75
Диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-3,3-дикарбоновой кислоты	I, 90
Диэтиловый эфир 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбоновой кислоты	I, 94, 96
Диэтиловый эфир γ -хлоризобутилмалоновой кислоты	I, 91
Диэтиловый эфир γ -хлорпропилмалоновой кислоты	I, 95
Диэтиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты	I, 93
Диэтилхлорацеталь	II, 91
α,α' -Диэтоксидиэтилсульфид	II, 174
3-Додецилциклопентен-1	I, 22
α -Изоамилоксиэтилацетат	II, 27
3-Изоамилциклопентен-1	I, 22
Изобутилбутилацеталь	II, 158
3-Изобутилциклопентен-1	I, 22
Изонитрозоацетоуксусный эфир	I, 117
Изопропилат алюминия	II, 110
Изопропилбутилацеталь	II, 158
Изопропилфенилциклобутилкарбинол	II, 114
Изопропилциклопентан	I, 97
3-Изопропилциклопентен-1	I, 22
Индолил-3-пропионовая кислота	II, 103, 106
Индолил-3-масляная кислота	II, 98, 101
Индолил-3-уксусная кислота	II, 63, 67
γ -(2-Карбоксииндолил-3)-масляная кислота	II, 100
β -(2-Карбоксииндолил-3)-пропионовая кислота	II, 105
2-Карбоксииндолил-3-уксусная кислота	II, 67
Кодеин	I, 101
Медный комплекс метиламинометиленацетона	I, 106
Метиламинометиленацетон	I, 108
10-Метил-1,2-бензантрацен	I, 110
Метилбутилацеталь	II, 158
Метилловый эфир <i>n</i> -толуолсульфокислоты	I, 102
Метилтолуолсульфонат диметиланилина	I, 103
Метилфенилциклобутилкарбинол	II, 113

Метил-(<i>o</i> -фторфенил) карбинол	II, 108
Метил-(<i>n</i> -фторфенил) карбинол	II, 110
Метилциклобутилкетон	II, 115
3-Метилциклопентен-1	I, 22
Метилэтилацеталь	II, 158
α -Метил- α' -этилтетрагидрофуран	I, 140
(2-Метокси-1-нафтил)-метилкарбинол	I, 112
Миристилоксиметилацетат	I, 114
Моновиниловый эфир этиленгликоля	II, 39
Моноэтиловый эфир аминометилфосфиновой кислоты	II, 12
Натриевая соль оксиметилацетона	I, 108
β -Нафталдегид	II, 117, 118
α -Нафтилмеркурацетамид	II, 137
α -и β -Нафтилмеркурсукцинимид	II, 137
Неоплазмохин	I, 115
Нитроуксусный эфир	I, 117
1-(<i>n</i> -Нитрофенил)-пирролаль-2	I, 120
<i>n</i> . Октан	I, 122
Октеп-1	I, 39
3-Октилциклопентен-1	I, 22
Паратолуолсульфокислый натрий	I, 6
Поливинилацетат	I, 124
Пропилбутилацеталь	II, 158
α - <i>n</i> . Пропилтетрагидрофуран	I, 140
3-Пропилциклопентен-1	I, 22
α -Проксидиэтилацетат	II, 27
Себадиновая кислота	I, 126
Стереизомерные три- β -хлорвинилстибины	I, 128
Тетраацетил- <i>d</i> -арабовая кислота	II, 121
Тетрагидросильван	I, 140
Тетрагидрофуран	I, 138
Тетрафенилфосфония борфторид	I, 142
Δ^4 -Тетрагидрофталеваая кислота (транс-) с преобладанием правой формы	I, 132
Δ^4 -Тетрагидрофталеваая кислота (транс-)	I, 130
<i>o</i> -Толилгидразон- α -кетоглутаровой кислоты	II, 76
<i>n</i> -Толилмеркурацетамид	II, 137
<i>o</i> -Толилмеркурсукцинимид	II, 137
<i>n</i> -Третичный бутилацетанилид	I, 134
3-Третичный бутил-4,6,6-триметилгептен-3-он-2	I, 136
3-Третичный бутилциклопентен-1	I, 22
Тривинилглицериновый эфир	I, 144
Триизобутилены	I, 146
Три- α -изобутоксидиэтиловый эфир триэтанолamina	II, 16
Три- α -изопроксидиэтиловый эфир триэтанолamina	II, 17

Тример тисоацетальдегида (β -форма)	II, 126
2,3,6-Триметил-4-гептин-2,3,6-триол	II, 129
3,4,7-Триметил-5-октин-3,4,7-триол	II, 130
1,2,5-Триметилпиррол	I, 148
Триметилуксусная кислота	II, 132
Три- β -хлорвинилдихлорстибин	I, 150
1,1,1-Трихлорпропен	II, 135
Триэтиловый эфир α -фенил- β -бензилэтан- α,β,β -трикарбоновой кислоты	II, 95
Фенилмеркурацетамид	II, 137
Фенилмеркурдиацетамид	II, 137
Фенилмеркурсукцинимид	II, 136
1-Фенил-2,5-диметилпиррол	I, 152
Фенилпиридиния борфторид	I, 154
Фенилгидразон моноэтилового эфира α -кетoadипиновой кислоты	II, 104
Фенилгидразон моноэтилового эфира α -кетопимелиновой кислоты (α -форма)	II, 99
Фенилгидразон этилового эфира β -(цианметил)-пировино- градной кислоты	II, 66
2-Фенил-1-тетралон-3-карбоновая кислота	II, 138
α -Феноксипропионат	II, 30
Фталимидопронионитрил	I, 7
o-Фторбензальдегид	II, 140
Хлорангидрид хлорметилфосфиновой кислоты	II, 150
Хлорангидрид β -хлорметилфосфиновой кислоты	II, 142
β -Хлорвинилбутиловый эфир	II, 144
β -Хлорвинилизопропиловый эфир	II, 145
β -Хлорвинилэтиловый эфир	II, 145
Хлоргидрат β -аланина	I, 7
Хлористый триэтоксититан	II, 148
Хлористая цис- β -хлорвинилртуть	II, 146
Хлорметилфосфиновая кислота	II, 150
β -Хлорпропионитрил	II, 64
α -Хлорэтилбутиловый эфир	I, 155
α -Хлорэтилметиловый эфир	I, 156
α -Хлорэтиловый эфир	I, 156
α -Хлорэтилфениловый эфир	I, 156
β -Цианэтилацетоуксусный эфир	II, 65
Циклический ацеталь этиленгликоля	II, 39
Циклогексилглицидный эфир	II, 58
α -Циклогексилоксиэтилметакрилат	II, 23
Циклопентан из циклопентадиена	I, 158
Циклопентан из циклопентанона	I, 161
Циклопентадиен	I, 158
Циклопентанол	I, 162

Циклопентен	I, 162
Δ^1 -Циклопентенилацетилен	II, 152
Циклопентенилпропиоловая кислота	II, 152
2-Циклопентилпентан	I, 99
2-Этилбутен-1	I, 39
Этилбутилацеталь	II, 154
2-Этилгексен-1	I, 39
Этилизобутилацеталь	II, 158
Этилизопропилацеталь	II, 158
Этиловый эфир α -бромфенилуксусной кислоты	II, 162
Этиловый эфир 2-карбэтоксиндолил-3-уксусной кислоты	II, 66
Этиловый эфир γ -(2-карбэтоксиндолил-3) масляной кислоты	II, 100
Этиловый эфир β -(2-карбэтоксиндолил-3)-пропионовой кис- лоты	II, 103
Этиловый эфир β -хлорпропионовой кислоты	II, 75
Этилортотитанат	II, 164
Этилмеркурсукцинимид	II, 137
α -Этилтетрагидрофуран	I, 140
Этилфенилацеталь	II, 166
Этилфенилциклобутилкарбинол	II, 114
Этил- β -хлорэтилацеталь	II, 168
3-Этилциклопентен-1	I, 22
2-Этинил-изо-пропилбутилацеталь	II, 160
β -Этинил- β -декалол (транс-форма)	II, 124
α -Этоксипропионат	II, 27
1-Этоксипропионат	II, 171
1-Этоксипропионат	II, 172
α -Этоксипропионат	II, 174
α -Этоксипропионат	II, 23
α -Этоксипропионат	II, 179
α -Этоксипропионат	II, 32

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Арбузов Б. А. **I**, 72
Беликов В. М. **I**, 117
Белявский А. Б. **II**, 164
Березовский В. М. **I**, 47, 49, 51; **II**, 121
Богданова А. В. **I**, 46, 155; **II**, 25, 166
Богословский Б. М. **II**, 5, 8
Борисов А. Е. **I**, 128, 150; **II**, 146
Буланова Т. Ф. **I**, 161
Бурмистрова М. С. **II**, 48
Вязанкин П. С. **II**, 136
Герштейн Н. А. **II**, 15, 22, 25, 29, 33, 35, 154, 168, 179
Гольмов В. П. **I**, 93
Грачева Е. П. **I**, 144
Дубинин Б. М. **I**, 77, 115
Замятина В. А. **I**, 124
Захаркин Л. И. **II**, 18
Зеленская М. Г. **II**, 37, 44
Зороастрова В. М. **I**, 72
Кабачник М. И. **II**, 12, 142, 150
Казанский Б. А. **II**, 70, 79
Каплан Е. П. **I**, 122, 136
Киселева Т. С. **II**, 57
Кнуляни И. Л. **I**, 47, 49, 51
Козминская Т. К. **I**, 110
Колесников Г. С. **I**, 79, 112, 134; **II**, 92, 108, 110, 140
Коперина А. В. **I**, 65
Королев А. И. **I**, 13, 81, 130, 132
Коршак В. В. **I**, 79, 112, 124; **II**, 92, 108, 140
Курсанов Д. Н. **I**, 15, 17, 71, 114
Либерман А. Л. **I**, 58
Лукина М. Ю. **I**, 90; **II**, 79
Макарова Л. Г. **I**, 106, 108, 142, 155
Мамаев В. П. **II**, 61
Мачинская И. В. **I**, 117
Медведь Т. Я. **II**, 12
Медзыховская Н. А. **II**, 44
Мещеряков А. П. **I**, 122, 146; **II**, 88, 132
Михайлов Б. М. **I**, 54, 56, 110
Михайлов К. С. **II**, 162
Михантьев Б. И. **II**, 31, 46
Мур В. И. **I**, 13, 81, 130, 132
Назарова Л. М. **I**, 65
Несмеянов А. Н. **I**, 106, 108, 128, 142, 150, 154; **II**, 146
Никитин В. И. **II**, 123, 129
Ногина О. В. **II**, 10, 148, 164
Осетрова Е. Д. **I**, 77
Остроумова Л. Е. **II**, 22
Навлов Л. Н. **I**, 75, 126
Петров А. Д. **I**, 136, 146
Петрова Л. В. **II**, 88, 132
Петухов Г. Г. **II**, 72
Платэ А. Ф. **I**, 19; **II**, 70
Прилежаева Е. Н. **II**, 54, 126, 171, 174
Разуваев Г. А. **I**, 41; **II**, 136
Раскин Я. Л. **II**, 22
Рафиков С. Р. **I**, 29, 32, 43, 72
Родионов В. М. **I**, 5, 10, 15, 71, 101, 117; **II**, 57, 61, 94, 117, 138, 162
Российская П. А. **II**, 142
Семенова Н. К. **II**, 63, 74, 98
Сеткина В. Н. **I**, 15, 17, 71, 114

Сидельниковская Ф. П. **I**, 83, 87; **II**, 20, 90, 144
Соловьева **I**, 106, 108
Стерлигов О. Д. **I**, 34
Суворов Н. Н. **I**, 10; **II**, 94, 138, 162
Тарасова Г. А. **I**, 34
Терентьева Е. М. **II**, 70
Тюпаев П. В. **II**, 39, 51, 81, 85
Фаворская И. А. **II**, 152
Фаворская Т. А. **II**, 113, 115
Фаворский А. Е. **I**, 23
Федорова Л. В. **II**, 152
Феофилактов В. В. **II**, 63, 74, 98, 103
Фирстов В. И. **II**, 134
Фрейдлина Р. Х. **II**, 10, 134
Чекулаева И. А. **II**, 15, 33
Челинцев Г. В. **I**, 77, 115
Шагалов Л. В. **II**, 94, 138
Шапиро Э. С. **II**, 126, 171, 174
Шапошников Д. А. **I**, 101
Шепелева Е. С. **II**, 150
Ширков В. П. **II**, 25, 37
Шостаковский М. Ф. **I**, 23, 46, 83, 87, 144, 155; **II**, 15, 20, 22, 25, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 44, 46, 48, 51, 54, 81, 85, 90, 126, 144, 154, 166, 168, 171, 174, 179
Шуйкин Н. И. **I**, 138
Яковлев И. П. **II**, 113, 115
Яновская Л. А. **I**, 63, 120, 148, 152
Ярцева Н. Г. **I**, 5

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. 4,4'-Азоксанизол	5
2. 4,4'-Азоксифенетол	8
3. Аллилортотитанат	10
4. Аминометилфосфиновая кислота	12
5. β -Аминоэтилизопропилацеталь	15
6. Бромтрихлорметан	18
7. Бутилгептилхлорацеталь	20
8. α -Бутоксизетилметакрилат	22
9. α -Бутоксизетилацетат	25
10. α -Бутоксизетилизобутират	29
11. α -Бутоксизетиловый эфир молочной кислоты	31
12. Винил- β -аминоэтиловый эфир	33
13. Винилбензиловый эфир	35
14. Винилгваяциловый эфир	37
15. Винилирование этиленгликоля	39
16. N-Винил- ϵ -капролактан	44
17. Виниловый эфир молочной кислоты	46
18. Винилфениловый эфир	48
19. Винилэтиловый эфир этиленгликоля	51
20. Винилэтилсульфид	54
21. Гексагидробензальдегид	57
22. Гентизиновая кислота	61
23. Гетероауксин	63
24. Гидринден	70
25. Гидроокись фенилртути	72
26. <i>d,l</i> -Глутаминовая кислота	74
27. 1,3-Дибромбутан	79
28. α,β -Дибромэтилметиловый эфир	81
29. Дивиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля	85
30. Диметилмалоновая кислота	88
31. Диметилхлорацеталь	90
32. 2,4-Дихлорстирол	92
33. Диэтиловый эфир 2-фенил-1-тетралон-3,3-дикарбоновой кислоты	94
34. Индолил-3-масляная кислота	98

35. Индолил-3-пропионовая кислота	103
36. Метил-(<i>o</i> -фторфенил) карбинол	108
37. Метил-(<i>p</i> -фторфенил) карбинол	110
38. Метилфенилциклобутилкарбинол	113
39. Метилциклобутилкетон	115
40. β -Нафталальдегид	117
41. Тетраацетил- <i>d</i> -арабовая кислота	121
42. Транс- β -ацетил- β -декалол	123
43. Тример тиоацетальдегида (β -форма)	126
44. 2,3,6-Триметил-4-гептин-2,3,6-триол	129
45. Триметилуксусная кислота	132
46. 1,1,1-Трихлорпропен	134
47. Фенилртутихлорид	136
48. 2-Фенил-1-тетралон-3-карбоновая кислота	138
49. <i>o</i> -Фторбензальдегид	140
50. Хлорангидрид β -хлорэтилфосфиновой кислоты	142
51. β -Хлорвинилбутиловый эфир	144
52. Хлористая цис- β -хлорвинилртуть	146
53. Хлористый триэтокситан	148
54. Хлорметилфосфиновая кислота	150
55. Циклопентенилпропиоловая кислота	152
56. Этилбутилацеталь	154
57. Этиловый эфир α -бромфенилуксусной кислоты	162
58. Этилортотитанат	164
59. Этилфенилацеталь	166
60. Этил- β -хлорэтилацеталь	168
61. 1-Этоксидиэтилмеркаптан	171
62. α -Этоксидиэтилмеркаптан и α,α' -диэтоксидиэтилсульфид	174
63. α -Этоксидиэтилформиат	179
Предметный указатель к сборникам I и II	181
Алфавитный указатель авторов	188

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
176	1 стр.	триацеталь-	тиоацеталь-
186	21 стр.	β -хлорметилфосфиновой	β -хлорэтилфосфиновой

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сборник II

Под редакцией
академика А. Н. ЕСМЕЯНОВА
и проф. П. А. БОБРОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1952